

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C08F 10/00, 4/646, 4/647		A1	(11) 国際公開番号 WO 92/01723
			(43) 国際公開日 1992年2月6日 (06. 02. 1992)
(21) 国際出願番号 (22) 国際出願日 1991年7月24日 (24. 07. 91)		PCT/JP91/00983	(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 杉本隆一 (SUGIMOTO, Ryuichi) [JP/JP] 〒592 大阪府高石市取石3-4-2-232 Osaka, (JP) 浅沼 正 (ASANUMA, Tadashi) [JP/JP] 〒592 大阪府高石市取石3-4-1-133 Osaka, (JP) 岩谷 勉 (IWATANI, Tutomu) [JP/JP] 〒592 大阪府高石市加茂4-7-4-444 Osaka, (JP) 竹内克己 (TAKEUCHI, Katsumi) [JP/JP] 〒592 大阪府高石市加茂4-10-11 Osaka, (JP) 内田 治 (UCHIDA, Osamu) [JP/JP] 〒592 大阪府高石市綾園7-4-33 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 若林 忠 (WAKABAYASHI, Tadashi) 〒107 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo, (JP)
(30) 優先権データ 特願平2/193904 特願平2/202455 特願平2/222582 特願平2/262985 特願平2/303791 特願平2/303792 特願平3/17371 特願平3/18531 特願平3/19792 特願平3/19793 特願平3/27058 特願平3/47851 特願平3/47984		1990年7月24日 (24. 07. 90) 1990年8月1日 (01. 08. 90) 1990年8月27日 (27. 08. 90) 1990年10月2日 (02. 10. 90) 1990年11月13日 (13. 11. 90) 1990年11月13日 (13. 11. 90) 1991年2月8日 (08. 02. 91) 1991年2月12日 (12. 02. 91) 1991年2月13日 (13. 02. 91) 1991年2月13日 (13. 02. 91) 1991年2月21日 (21. 02. 91) 1991年3月13日 (13. 03. 91) 1991年3月13日 (13. 03. 91)	JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井東圧化学株式会社 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AT (欧洲特許), BE (欧洲特許), CA, CH (欧洲特許), DE (欧洲特許), DK (欧洲特許), ES (欧洲特許), FR (欧洲特許), GB (欧洲特許), GR (欧洲特許), IT (欧洲特許), JP, KR, LU (欧洲特許), NL (欧洲特許), SE (欧洲特許), US.	
		添付公開書類	国際調査報告書

(54) Title : CATALYST FOR  $\alpha$ -OLEFIN POLYMERIZATION AND PRODUCTION OF POLY- $\alpha$ -OLEFIN THEREWITH

(54) 発明の名称  $\alpha$ -オレフィンの重合触媒及びそれを用いたポリ- $\alpha$ -オレフィンの製造方法

(57) Abstract

A process for polymerizing  $\alpha$ -olefin by using a catalytic system prepared by bringing a reaction product of a halogenated metallocene compound with an organometallic compound into contact with a compound which forms a stable anion when reacted with the reaction product. A polyolefin can be obtained at a high catalytic activity by using an inexpensive catalyst by this process.

(57) 要約

ハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理して反応せしめ、反応物を更にハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物の反応物と反応して安定アニオンとなる化合物と接触させてなる触媒系を用いることを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの重合方法である。

本発明の方法を実施することにより安価な触媒を用いて、触媒当たり高活性でポリオレフィンを得ることができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	ES	スペイン	ML	マリ
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	MN	モンゴル
BB	バルバードス	FR	フランス	MR	モーリタニア
BE	ベルギー	GA	ガボン	MW	マラウイ
BF	ブルキナ・ファソ	GI	ギニア	NL	オランダ
BG	ブルガリア	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	RO	ルーマニア
CA	カナダ	IT	イタリー	SD	スーダン
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	SE	スウェーデン
CG	コンゴー	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SN	セネガル
CH	スイス	KR	大韓民国	SU	ソビエト連邦
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	TD	チャード
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TG	トーゴ
CS	チエコスロバキア	LU	ルクセンブルグ	US	米国
DE	ドイツ	MC	モナコ		
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		

- 1 -

## 明細書

### $\alpha$ -オレフィンの重合触媒及びそれを用いたポリ- $\alpha$ -オレフィンの製造方法

#### 技術分野

5 本発明は  $\alpha$ -オレフィンの重合触媒及びそれを用いたポリ- $\alpha$ -オレフィンの製造方法に関する。詳しくは、ハロゲン化メタロセン化合物を用いた新規な触媒系と、その触媒を用いて触媒単位量当たり高活性でポリ- $\alpha$ -オレフィンを製造する方法に関する。

#### 10 背景技術

オレフィンの重合触媒として、共役π電子を有する基、特にシクロペンタジエンおよびその誘導体を配位子として有するメタロセン化合物と、トリアルキアルミニウムと水の反応で得られるアルキルアルミニノキサンとを組合せたものが知られている。例えば、特開昭58-19309にはビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドと、メチルアルミニノキサンを触媒とするオレフィンの重合方法が開示されている。また特開昭61-130314、特開昭61-26402010、特開平1-301704および特開平2-41303にはアイソタクチックポリ- $\alpha$ -オレフィンもしくはシンジオタクチックポリ- $\alpha$ -オレフィンの製造方法及びこれらの立体規則性ポリ- $\alpha$ -オレフィンを製造するための重合触媒が開示されているが、開示

- 2 -

されている触媒系はいずれもアルミニキサンを助触媒とするものである。

一方、従来からアルミニキサンを使用しない均一系チーグラーナッタ触媒の研究も行われており、この触媒は活性は低いものの、オレフィンについて重合活性を有していることが知られている。この触媒の活性種はカチオン性メタロセン化合物あるいはイオンペア形のメタロセン錯体であると考えられている。

最近では、シクロペンタジエンまたはその誘導体を配位子として有する単離されたカチオン性メタロセン化合物が、助触媒としてのメチルアルミニキサンが共存しなくとも、単独でオレフィンについて重合活性を有することが報告されている。

例えば、R. F. JORDAN等はJ. Am. Chem. Soc., 1986年108卷7410~7411頁にテトラフェニルボランをアニオンとして有し、2つのシクロペンタジエニル基とメチル基を配位子として有するジルコニウムカチオン錯体が、テトラヒドロフランのようなドナーを配位子とすることにより単離され、単離された錯体が塩化メチレン中でエチレンの重合活性を示す事を報告している。

また、Turner等はJ. Am. Chem. Soc., 1989年111卷2728~2729頁、特表平1-501950および特表平1-502036にプロトンと反応することができる最低一つの置換基を含むシクロペンタジエニル基もし

くはその誘導体を配位子として有する金属化合物と、プロトンを与えることができるカチオンを有する安定アニオンを供与する化合物とから形成されるイオンペア一型のメタロセン錯体がオレフィンについて重合活性を有する事を報告している。更に、Zambelli等は Macromolecules, 1989年22巻2186-2189頁にシクロペンタジエニル基の誘導体を配位子として有するジルコニウム化合物と、トリメチルアルミニウムとフルオロジメチルアルミニウムを組合せた触媒によりプロピレンが重合してアイソタクチックポリプロピレンが得られる事を報告しており、この場合も活性種はイオンペア一型のメタロセン化合物と考えられている。

さらにMarks等はLangmuir, 1988年4巻5号1212-1214頁に、シクロペンタジエニル誘導体を配位子として有するジメチルジルコニウム錯体を、1000℃前後で熱処理して完全に脱水したアルミナ上に担持した触媒がエチレンについて重合活性を示す事を報告している。この触媒系もカチオン性メタロセン化合物となっているものと考えられている。しかし、この方法では、エチレンに関する記述は見られるが、 $\alpha$ -オレフィンに関する記述はなされていない。

特開昭58-19309等に開示されているメタロセン化合物とアルキルアルミニノキサンとの組合せ触媒によるオレフィンの重合方法は遷移金属単位当たりの

重合活性が高いという特徴がある。しかしこれらの方  
法ではメタロセン化合物単位当たりの重合活性は高い  
ものの高価なアルミノキサンを大量に使用するため、  
アルミノキサン単位当たりの重合活性はあまり大きく  
ない。そのため重合体の生産コストが高くなるという  
問題があり、さらに重合後の生成重合体からアルミノ  
キサンを除去することがたいへん困難で、ポリマー中  
に触媒残渣が多量に残るという問題があった。

一方、R. F. JORDAN等およびTURNER等の方法ではアル  
10 キルアルミノキサンを使用せず、カチオン性のジルコ  
ニウム錯体を触媒としているので上記したアルキルアル  
ミノキサンに関する問題はなくなるが、これらの触  
媒系はアルキルアルミノキサンを使用する触媒系に較  
べるとオレフィンについての重合活性が非常に小さ  
15 く、しかも炭素原子数3以上の $\alpha$ -オレフィンを重合  
させることができないものも多い。さらにこれらの方  
法ではジクロロ錯体をメチルリチウムやメチルグリニ  
ャール試薬などの高価なアルキル化試薬を用いてアル  
キル化することによって得られるジメチル錯体等を用  
20 いる必要があり、かつアルキル化の収量の点でも問題  
があつて、従つて触媒の生産コストが高くなるという  
問題があった。さらにこれらのアルキル化されたメタ  
ロセン化合物は不安定で、特に炭化水素溶媒などに溶  
解した溶液中では、極微量の水分や酸素等の不純物あ

るいは光によって容易に分解してしまうので溶液としての保存が困難で、重合を行なうたびにメタロセン溶液を調製する必要がある。また重合時にモノマーや溶媒中に含まれる不純物を極力少なくしなければならない。チーグラー系の触媒を用いてオレフィンを重合させる場合、有機金属化合物、特にアルキルアルミニウム化合物でモノマーおよび／または溶媒を処理することによりこれらに含まれている不純物を除去することも可能である。この方法をこれライオンペア系触媒を用いる場合に応用することは可能であり、アルキルアルミニウムで処理されたモノマーおよび／または溶媒を用いると、オレフィンについての重合活性がこれらの触媒でもある程度向上するが、それでもアルキルアルミニノキサンを助触媒として用いる組合せ触媒系と比較すると活性が劣る。またZambelli等の方法は前述のとおりトリメチルアルミニウムと弗化ジメチルアルミニウムとジルコニウム錯体よりなる触媒系でプロピレンを重合させてアイソタクチックポリプロピレンを得る方法で、高価なアルミニノキサンやジメチル錯体を用いてはいない。しかしながら、弗素含有有機金属化合物を用いており、また重合活性がきわめて小さい。塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素を反応溶媒として用いることによりその重合活性はやや向上するがそれでもまだ低く、かつハロゲン化炭化水素は毒性があ

るので好ましい溶媒とは言えない。

### 発明の開示

本発明者らは上記諸問題を解決してアルキルアルミニキサンを使用しないでしかも高活性で $\alpha$ -オレフィンを重合させることのできる安定な触媒系について銳意探索して本発明を完成した。即ち本発明は、ハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理して反応せしめ、反応物をさらにハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物との反応物と反応して安定アニオンとなる化合物と接触させてなる触媒系を用いることを特徴とする $\alpha$ -オレフィンの重合方法である。

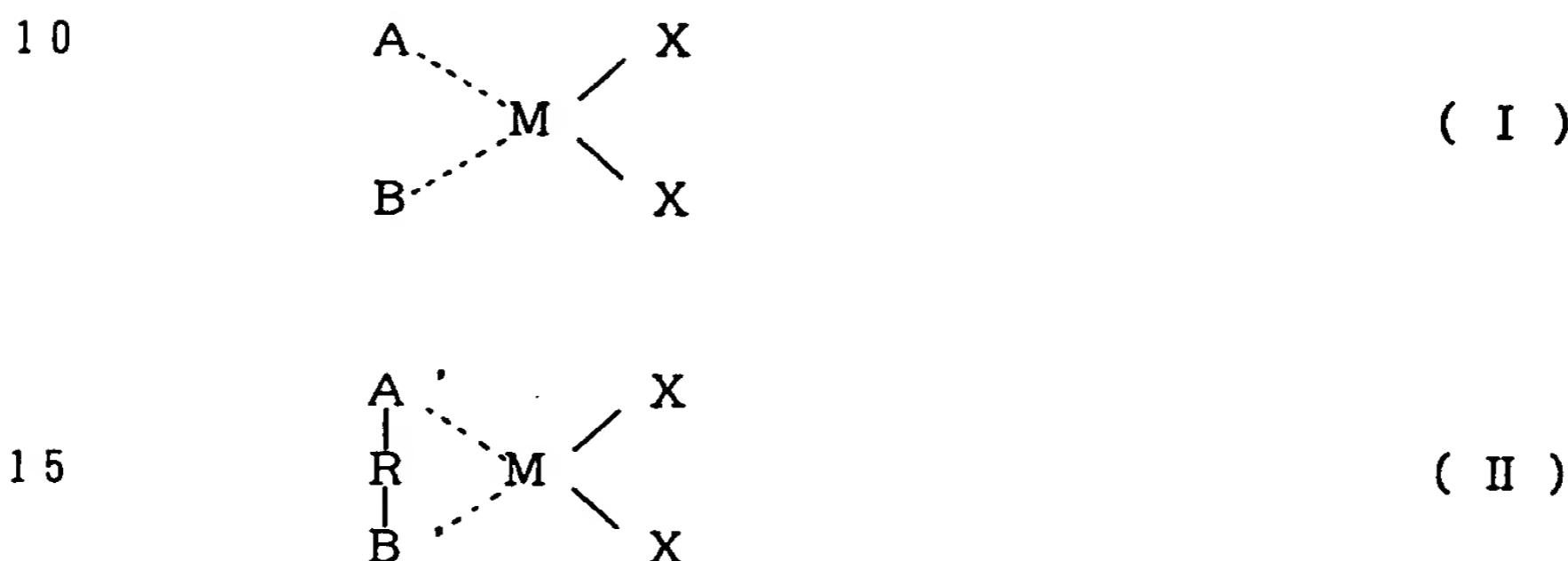
### 図面の簡単な説明

第1図はイソプロビル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドのプロトンNMRスペクトルである。第2図はイソプロビル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドとトリエチルアルミニウムを混合して10分後に測定したプロトンNMRスペクトルであり、第2図において、(a)は全体図、(b)は部分拡大図である。第3図はイソプロビル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドとトリメチルアルミニウムを混合して10分後に測定したプロトンNMRスペクトルである。第4図はイソプロビル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）

ジルコニウムジクロリドとトリメチルアルミニウムを混合して240時間放置した後に測定したプロトンNMRスペクトルである。第5図はイソプロビル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジメチル錯体のプロトンNMRスペクトルである。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明で用いる触媒系のハロゲン化メタロセン化合物は下記式(I)または(II)で表わされる化合物が例示される。



式中、AおよびBまたはA'およびB'は互いに同じか異なるもので、中心原子に配位した不飽和炭化水素残基を、Rは側鎖を有してもよい2価の直鎖状飽和炭化水素残基またはその直鎖の炭素原子の一部または全部が珪素原子、ゲルマニウム原子、もしくは錫原子で置換されている残基を、Mはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子を、そしてXはハロゲン原子を表す。

A、B、A' または B' で表される不飽和炭化水素残基としては炭素原子数 5 ないし 50 の単環、あるいは多環の共役  $\pi$  電子を有する基が例示でき、具体的にはシクロペントジエニルもしくはその一部または全部 5 の水素が炭素原子数 1 ないし 10 の炭化水素残基で置換したもの（ここで炭化水素残基はその末端が再びそのシクロペントジエン環に結合した構造であっても良く、また炭化水素残基の炭素原子の一部が周期律表第 14 族の原子で置き換えられた置換基や、ハロゲンで 10 も良い）、あるいはインデニル、フルオレニルなどの多環芳香族炭化水素残基もしくはその水素の一部または全部が炭素原子数 1 ないし 10 の炭化水素残基で置換したものなどが例示される。

R で表される 2 価の基としては下記式（Ⅲ）で表されるメチレン基またはそのメチレン基の炭素原子の一部または全部が珪素原子、ゲルマニウム原子、もしくは錫原子で置換されたシリレン基、ゲルミレン基、スタニレン基となっているものが例示される。



20 （式中 R' は水素原子または炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素残基を表しそれぞれの R' は同じでも異なっていても良く、n、m、p、q は 0 ないし 4 の整数でかつ式  $1 \leq n + m + p + q \leq 4$  を満足させる整数を表す。）

また、Xは弗素、塩素、臭素または沃素原子が例示される。

一般式(I)で表されるハロゲン化メタロセン化合物の具体的な例を挙げれば次のようなものがある。

5 ピス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ピス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ピス(1,2-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ピス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、  
10 ピス(1,2,3-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ピス(1,2,3,4-テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、  
15 ピス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ピス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ピス(1,2-ジエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ピス(1,3-ジエチルシクロペ  
20 ンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ピス(イソプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ピス(フェニルプロピルシクロペシタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ピス(セブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、

- 10 -

ビス (インデニル) ジルコニウムジクロライド、ビス  
(4-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロ  
ライド、ビス (5-メチル-1-インデニル) ジルコ  
ニウムジクロライド、ビス (6-メチル-1-インデ  
ニル) ジルコニウムジクロライド、ビス (7-メチル  
-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ビス  
(5-メトキシ-1-インデニル) ジルコニウムジク  
ロライド、ビス (2, 3-ジメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロ  
ライド、ビス (4, 7-ジメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、  
ビス (4, 7-ジメトキシ-1-インデニル) ジルコ  
ニウムジクロライド、ビス (フルオレニル) ジルコニ  
ウムジクロライド、ビス (トリメチルシリルシクロペ  
ンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ビス (ト  
リメチルゲルミルシクロペンタジエニル) ジルコニウ  
ムジクロライド、ビス (トリメチル錫シクロペンタジ  
エニル) ジルコニウムジクロライド、ビス (トリフル  
オロメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジク  
ロライド、(シクロペンタジエニル) (メチルシクロ  
20 ペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、(シク  
ロペンタジエニル) (ジメチルシクロペンタジエニ  
ル) ジルコニウムジクロライド、(シクロペンタジエ  
ニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニ  
ウムジクロライド、(シクロペンタジエニル) (テト

- 11 -

ラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、(シクロペンタジエニル) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、  
5 (シクロペンタジエニル) (エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、(シクロペンタジエニル) (ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、(シクロペンタジエニル) (トリエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、(シクロペンタジエニル) (テトラエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、(シクロペンタジエニル) (ペンタエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-7-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(シクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(シクロペンタジエニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(メチルシクロペンタジエニル) (セ-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、(メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-7-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(メチルシクロペン

- 12 -

タジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニ  
ウムジクロライド、(メチルシクロペンタジエニル)  
(4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジクロラ  
イド、(ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレ  
ニル) ジルコニウムジクロライド、(ジメチルシクロ  
ペンタジエニル) (2, 7-ジセオブチルフルオレ  
ニル) ジルコニウムジクロライド、(ジメチルシクロ  
ペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジル  
コニウムジクロライド、(ジメチルシクロペンタジエ  
ニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジ  
クロライド、(エチルシクロペンタジエニル) (フル  
オレニル) ジルコニウムジクロライド、(エチルシク  
ロペンタジエニル) (2, 7-ジセオブチルフルオ  
レニル) ジルコニウムジクロライド、(エチルシクロ  
ペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジル  
コニウムジクロライド、(エチルシクロペンタジエニ  
ル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジク  
ロライド、(ジエチルシクロペンタジエニル) (フル  
オレニル) ジルコニウムジクロライド、(ジエチルシ  
クロペンタジエニル) (2, 7-ジセオブチルフル  
オレニル) ジルコニウムジクロライド、(ジエチルシ  
クロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル)  
ジルコニウムジクロライド、(ジエチルシクロペンタ  
ジエニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウ

ムジクロライド。

また、ジルコニウム原子の代りにチタニウム原子またはハフニウム原子に変えた錯体、さらに塩素原子の代りに臭素原子、フッ素原子または沃素原子に変えた錯体が挙げられる。

また一般式（II）で表されるハロゲン化メタロセン化合物の具体的な例を挙げれば次のようなものがある。

エチレンビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（2, 3-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、  
10 エチレンビス（2, 3, 4-トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、  
15 エチレンビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、  
20 エチレンビス（2, 3-ジエチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（2, 4-ジエチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、

ド、エチレンビス（イソプロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（フェニルプロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（セーブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（4-メチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（5-メチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（6-メチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（7-メチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（5-メトキシ-1-インデニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（2, 3-ジメチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（4, 7-ジメチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（4, 7-ジメトキシ-1-インデニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（フルオレニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（フルオレニル）ジルコニウムジクロライド、エチレン（シクロペンタジエニル）（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、エチレン（シクロペ

ンタジエニル) (ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (シクロペンタジエニル) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (シクロペンタジエニル) (エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (シクロペンタジエニル) (ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (シクロペンタジエニル) (トリエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (シクロペンタジエニル) (テトラエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (シクロペンタジエニル) (ペンタエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (シクロペ  
ンタジエニル) (2, 7-ジ-セ-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (シクロペ  
ンタジエニル) (2, 7-ジクロルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (シクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウム

- 16 -

ジクロライド、エチレン (シクロペンタジエニル)  
(4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (メチルシクロペンタジエニル) (t-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (メチルシクロペンタジエニル) (2,7-ジ-7-アブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (メチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (メチルシクロペンタジエニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (ジメチルシクロペンタジエニル) (2,7-ジ-7-アブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (ジメチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (ジメチルシクロペンタジエニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (エチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (エチルシクロペシタジエニル) (2,7-ジ-7-アブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (エチルシクロペンタ

ジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (エチルシクロペンタジエニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (シクロペンタジエニル) (4, 5-メチレンフェナントレン) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス (トリメチルゲルミルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス (トリメチル錫シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス (トリフルオロメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド。

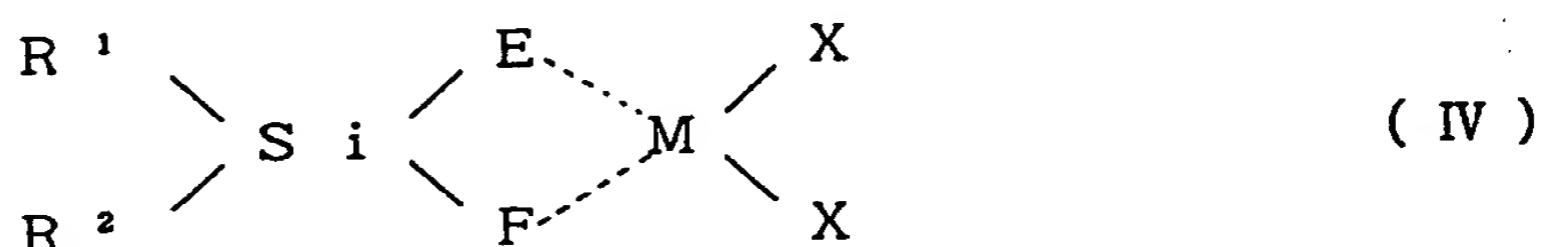
このほかに架橋部分エチレン基の代りにイソプロピリデン基、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、1, 4-シクロペンタジ-ジ-イリデン基、

- 18 -

1, 4-シクロヘキサン-ジ-インデン基、ジメチル  
ゲルミレン基、ジメチルスタニレン基等が結合した2  
価の基が挙げられる。またジルコニウム原子の代りに  
チタニウム原子及びハフニウム原子に変えた錯体、さ  
らにクロライドの代りにプロマイド、ヨーダイド、フ  
ルオライドに変えた錯体が挙げられる。

本発明で用いるハロゲン化メタロセン化合物とし  
て、さらに下記式(IV)で表される化合物が例示され  
る。

10



式中、EおよびFは炭素原子数1～10の炭化水素  
残基、シリル基あるいはハロゲン原子を置換基として  
有する2置換または3置換シクロペンタジエニル基を  
示し、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は2つのシクロペンタジエニル  
基を連結する珪素に結合した互いに同じかあるいは異  
なる水素原子または炭素原子数1～10の炭化水素残  
基を、Mはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフ  
ニウム原子を、そしてXはハロゲン原子を表す。

EおよびFとしてはシクロペンタジエニル基の一部  
の水素が炭素原子数1～10の炭化水素残基、シリル  
基あるいはハロゲン原子と置き換わった2置換または  
3置換シクロペンタジエニル基が例示される。

R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は 2 つのシクロペンタジエニル基を連結する珪素に結合した置換基であり、水素原子またはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル等の炭素原子数 1 ~ 10 の炭化水素残基であり、これらは互いに同じかあるいは異なるものであってもよい。

また、X は弗素、塩素、臭素または沃素原子が例示される。

一般式 (IV) で表されるハロゲン化メタロセン化合物の具体的な例を挙げれば次のようなものがある。

ジメチルシリレンビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 4-ジ-セ-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (3-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 4-

- 20 -

ー ジフェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジ  
クロライド、ジメチルシリレンビス (2, 3, 5-ト  
リエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロ  
ライド、ジメチルシリレンビス (3-イソプロピルシ  
クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジ  
メチルシリレンビス (3-フェニルプロピルシクロペ  
ンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチル  
シリレンビス (3-*t*-ブチルシクロペンタジエニ  
ル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン  
(メチルシクロペンタジエニル) (2, 4-ジメチル  
シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、  
ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル)  
(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジ  
ルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (2, 4  
-ジメチルシクロペンタジエニル) (2, 3, 5-ト  
リメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロ  
ライド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル)  
(テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム  
ジクロライド、ジメチルシリレン (2, 4-ジメチル  
シクロペンタジエニル) (3-エチルシクロペンタジ  
エニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレ  
ン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (2,  
4-ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジ  
クロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタ

ジエニル) (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (t-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド等が挙げられ、この他にジメチレンシリレン基の代りにメチルフェニルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、エチルフェニルシリレン基、ジプロピルシリレン基、ジベンジルシリレン基等が結合したものが挙げられる。またジルコニウム原子の代わりにチタニウム原子及びハフニウム原子に変えた錯体、さらにクロライドの代わりにプロマイド、ヨーダイド、フルオライドに変えた錯体が挙げられる。

15 ハロゲン化メタロセン化合物を処理する有機金属化合物は周期律表第1族、2族、12族および13族の金属原子、中でも好ましくはアルミニウム、亜鉛またはマグネシウムに対してハロゲン原子、酸素原子もしくは水素原子またはアルキル、アルコキシ、アリールなどの残基が結合しており、これが複数個の場合、それらは同一であっても異なっていてもよいが、そのうち少なくとも1つはアルキル基であるものが例示される。例えば、炭素原子数1ないし12のアルキル残基が1個または2個以上結合したアルキル金属化合物、

上記アルキル残基と他の原子または残基が結合したアルキル金属ハライド、アルキル金属アルコキシドなどが例示される。中でも炭素原子数が2以上のアルキル残基が少なくとも1個結合したアルキルアルミニウム化合物が好適に用いられる。

金属原子がアルミニウムであるものについて好ましい有機金属化合物を例示すると、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリヘプチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、イソブレンアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソプロピルアルミニウムイソプロポキシド、エチルアルミニウムセスキクロライド、イソプロピルアルミニウムセスキクロライド、イソブチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド。

イド、エチルアルミニウムジイソプロポキシド等が挙げられる。

また、金属原子が亜鉛であるものについて好ましい有金属化合物を例示すると、ジエチル亜鉛、ジフェニル亜鉛、ジビニル亜鉛等が挙げられる。また、金属原子がマグネシウムであるものについて好ましい有金属化合物を例示すると、塩化メチルマグネシウム、臭化メチルマグネシウム、塩化エチルマグネシウム、塩化プロピルマグネシウム、塩化ブチルマグネシウム等のハロゲン化アルキルマグネシウムやジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム等のジアルキルマグネシウム等が挙げられる。

ハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理する方法としては特に制限はなく、両者を単に混合するだけでよい。通常ハロゲン化メタロセン化合物は固体であり、有機金属化合物は液状または固体が多いので炭化水素溶媒中で処理するのが好ましい。炭化水素溶媒としては、例えば、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサンなどの飽和炭化水素化合物、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物等が例示される。

ハロゲン化メタロセン化合物のこれらの炭化水素溶媒に対する溶解度は通常非常に低いが、有機金属化合物を加えて処理すると、接触反応によって生成するハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物との反応物は炭化水素溶媒に易溶であり、非常に高濃度でも均一溶液となる。さらに好ましいことにはこのようにして得られたハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物の反応物が該炭化水素溶媒中で光や熱あるいは少量の不純物に対して非常に安定であることが見いだされた。炭化水素溶媒中の該反応生成物は、ハロゲン化メタロセン化合物をアルキル化試薬でアルキル化して得られるアルキルメタロセン化合物が炭化水素溶媒中で不安定であるのに反して、きわめて安定で、長期間保存しておいてもメタロセン化合物が分解して不溶物が生成したり、またオレフィンの重合触媒として用いても活性が低下したり不活性になってしまふ様なことがないので溶液として長期間の保存を行うことが可能である。この反応で生成する反応物の性質は今の所明白にはなっていないが、単純にハロゲン化メタロセン化合物が有機金属化合物によってアルキル化されたアルキルメタロセン化合物が生成しているだけではないことは、上記した炭化水素溶媒中の安定性の違いからも明らかである。例えばハロゲン化メタロセン化合物であるジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロ

リドと有機金属化合物であるトリエチルアルミニウム化合物との反応では 10 種類近くの生成物が生成することが Kaminsky らにより Liebigs Ann. Chem. 1975 年 424-437 頁に報告されている。また炭素数が 2 以上のアルキル基を有するジアルキルメタロセン化合物は室温では安定に保存することは出来ずに、分解して "ZIRCONOCENE" が生成することが E. Negishi らにより Tetrahedron Lett., 1986 年、 27 卷、 2829 頁に報告されている。このように本発明で用いるハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理した反応物は、その構造はいまのところ明らかではないが、アルキルメタロセン化合物とは異なり、  $\alpha$ -オレフィンの重合触媒として用いた場合に非常に高活性の活性種となる。

また従来のアルキルメタロセン化合物を用いて  $\alpha$ -オレフィンを重合させる場合にはメタロセン化合物を安定アニオンとなる化合物と接触させても触媒活性がすぐに始まらず 1 分から 15 分あるいはそれ以上の長さの誘導期間があり、その後急激に重合反応が始まることが知られている。しかしながら本発明のようにハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理したもの用いて  $\alpha$ -オレフィンを重合させる場合にはそのような現象は観察されず、安定アニオンとなる化合物と接触させると同時に重合反応が始まる。このこ

とは本発明の活性種と、アルキルメタロセン化合物を用いた場合に形成される活性種が異なるためと考えられる。

ハロゲン化メタロセン化合物に対する有機金属化合物の使用割合としては1～1000モル倍、好ましくは2～500モル倍である。処理温度は特に限定されないが、通常は-20～100°Cの温度で行うことが好ましい。またこれらの混合物を保存する時の温度も特に限定はされないが、同様に-20～100°Cの温度で保存することが好ましい。

処理時間は特に限定する必要はなく、両者が溶液である場合には均一に混合し終わった時点で良く、不溶物が存在する場合には、それらが溶媒に溶け終わった後ならばいつでも使用できる。もちろん上述のように、そのまま使用時まで保存しておき、必要に応じて使用することも可能である。また、炭化水素溶媒中の反応物の濃度は前述のとおりかなり高濃度にしても安定なので特に限定する必要はないが、通常メタロセン化合物基準のモル濃度として、 $10^{-7}$ ないし1モル/1、好ましくは $10^{-5}$ ～0.1モル/1である。

本発明で用いる、ハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物の反応物と反応して安定なアニオンとなる化合物は、カチオンとアニオンのイオン対から形成されるイオン性化合物あるいは親電子性化合物であ

り、ハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物の反応物と反応して安定なイオンとなって重合活性種を形成するものである。このうちイオン性化合物は、下記式 (V) で表される。



Q はイオン性化合物のカチオン成分であり、カルボニウムカチオン、トロピリウムカチオン、アンモニウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルフォニウムカチオン、ホスフォニウムカチオン等が挙げられる。

10 さらにはそれ自身が還元され易い金属の陽イオンや有機金属の陽イオン等も挙げられる。これらのカチオンは特表平 1 - 501950 等に開示されているようなプロトンを与えることができるカチオンだけではなくプロトンを与えないカチオンでもよい。これらのカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウム、ジフェニルカルボニウム、シクロヘプタトリエニウム、インデニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、N, N-ジメチルアニリニウム、ジプロピルアンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリフェニルホスホニウム、トリメチルホスホニウム、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウム、トリ(メチルフェニル)ホスホニウム、トリフェニルスルホニウム、トリフェニルオキソニウム、トリエチルオキソニウム、ビリリ

ウム、また銀イオン、金イオン、白金イオン、銅イオン、パラジウムイオン、水銀イオン、フェロセニウムイオン等が挙げられる。

また、Yはイオン性化合物のアニオン成分であり、  
5 ハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物の反応物と反応して安定なアニオンとなる成分であって、有機ホウ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオン、有機ガリウム化合物アニオン、有機リン化合物アニオン、有機ひ素化合物アニオン、有機アンチモン化合物アニオンなどが挙げられ、具体的にはテトラフェニルホウ素、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ホウ素、テトラキス(3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ素、テトラキス(3, 5-ジ(七-ブチル)フェニル)ホウ素、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、テトラフェニルアルミニウム、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)アルミニウム、テトラキス(3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)アルミニウム、テトラキス(3, 5-ジ(七-ブチル)フェニル)アルミニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウム、テトラフェニルガリウム、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ガリウム、テトラキス(3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ガリウム、テトラキス(3, 5-ジ(七-ブチル)フェニル)ガリウム、テトラキス(3, 5-ジ(七-ブチル)フェニル)アルミニウム等である。

ブチル)フェニル)ガリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガリウム、テトラフェニルリジン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)リジン、テトラフェニルヒ素、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ヒ素、テトラフェニルアンチモン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)アンチモン、デカボレート、ウンデカボレート、カルバドデカボレート、デカクロロデカボレート等が挙げられる。

また、親電子性化合物としては、ルイス酸化合物として知られるもののうち、ハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物の反応物と反応して安定なアニオンとなって重合活性種を形成するものであり、種々のハロゲン化金属化合物や、固体酸として知られている金属酸化物等が挙げられる。具体的にはハロゲン化マグネシウムやルイス酸性無機酸化物等が例示される。

本発明において用いられるハロゲン化マグネシウム化合物としては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化臭化マグネシウム、塩化ヨウ化マグネシウム、臭化ヨウ化マグネシウム、塩化マグネシウムハイドライド、塩化マグネシウムハイドロオキシド、臭化マグネシウムハイドロオキシド、塩化マグネシウムアルコキシド、臭化マグネシウムアルコキシド等少なくとも1つのハロゲン原子を分子内に有するマグネシウム化合物が挙げられる。

- 30 -

ハロゲン化マグネシウム化合物は表面積が  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  ないし  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  のものを使用することができ、通常工業的に入手可能な  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  ないし  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  のハロゲン化マグネシウム化合物もそのまま使用することができるが、粉碎等の処理によってその表面積を  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  ないし  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  としたものを使用するとさらに好ましい。ここでいう表面積とは島津製作所製高速比表面積／細孔分布測定装置 A S A P - 2 0 0 0 を使用して窒素分子を吸着分子として B E T 多点法により求めた比表面積である。

表面積が  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  ないし  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  のハロゲン化マグネシウム化合物は通常工業的に入手できる表面積が  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  以下のものをさらに粉碎したり、一度溶解してから再度析出させるなどの方法で合成することができる。また有機マグネシウム化合物にハロゲン化剤を添加してハロゲン化マグネシウムを合成する方法も用いることができる。具体的な方法としては、これらの有機マグネシウム化合物の溶液中に、有機マグネシウム化合物と反応してハロゲン化マグネシウム化合物を生成するハロゲン化剤を加えるだけでよい。ここで用いられる有機マグネシウム化合物としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム等のジアルキルマグネシウム、ジフ

エニルマグネシウム、ピストリフェニルメチルマグネシウム等のジアリールマグネシウム、臭化メチルマグネシウム、塩化エチルマグネシウム、臭化エチルマグネシウム、塩化ブチルマグネシウム、臭化ブチルマグネシウム、ヨウ化ブチルマグネシウム、塩化フェニルマグネシウム、臭化フェニルマグネシウム、塩化シクロヘキシルマグネシウム、臭化ナフチルマグネシウム、臭化スチリルマグネシウム等のグリニャール試薬等の化合物が挙げられる。この様な、有機マグネシウム化合物をハロゲン化する化合物としては、四塩化炭素、クロロホルム。ジクロロメタン、四臭化炭素、ヨードホルム。ジブロモメタン、イソブロビルクロライド、イソブチルクロライド、ベンジルクロライド、トリフェニルクロライド、イソブロビルブロマイド、イソブチルヨーダイド、ベンジルブロマイド、トリフェニルヨーダイド、ベンザルジクロライド、ベンゾトリクロライド等の有機ハロゲン化物、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素、塩化ほう素、塩化アルミニウム、塩化チタン、塩化バナジウム、四塩化珪素、塩化りん、塩化チオニル等の無機塩化物やフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、等のハロゲンが挙げられる。

有機マグネシウム化合物にハロゲン化剤を添加してハロゲン化マグネシウムを合成する時に、重合容器中で下記式（VI）で表される有機マグネシウム化合物に

- 32 -

ハロゲン化剤として下記式（VII）で表される有機アルミニウム化合物とを反応させて *in situ* で安定アニオンとなる化合物であるハロゲン化マグネシウムを生成させて  $\alpha$ -オレフィンを重合させることも可能である。

(式中  $R^3$  は炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素残基を、 $R^4$  は炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素残基またはハロゲン原子を表す)

R<sup>5</sup> R<sup>6</sup> A 1 X (VII)

10 (式中  $R^5$  と  $R^6$  は互いに同じかあるいは異なる炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素残基、アルコキシ基、ハロゲン原子、酸素原子または水素原子を表し、X はハロゲン原子を表す)

この場合にこれらの有機マグネシウム化合物と有機  
15 アルミニウム化合物はいずれもハロゲン化メタロセン  
化合物を処理する有機金属化合物として使用できるの  
で、これらの有機マグネシウム化合物または有機アル  
ミニウム化合物を用いてハロゲン化メタロセン化合物  
を処理する時に有機金属化合物を過剰に用いて、過剰  
20 の有機マグネシウム化合物または有機アルミニウム化  
合物に対して有機アルミニウム化合物または有機マグ  
ネシウム化合物を *in situ* で反応させて安定アニオンと  
なる化合物であるハロゲン化マグネシウム化合物を生  
成させることが可能である。

すなわちハロゲン化メタロセン化合物を処理する有機金属化合物として有機マグネシウム化合物または有機アルミニウム化合物を過剰に用いて、重合容器中に導入したのちさらに有機アルミニウム化合物または有機マグネシウム化合物を加えることによって、重合容器中でハロゲン化マグネシウムを生成させてオレフィンを重合させることができる。

本発明において用いられるルイス酸性無機酸化物としては通常、固体酸として工業的に入手可能な無機酸化物を使用できる。この様な無機酸化物としてはシリカ、アルミナ、シリカアルミナ、シリカマグネシア等が挙げられる。中でもアルミナやシリカマグネシアが好ましく使用される。ここでこれらの無機酸化物は水を含まず、しかも表面積ができるだけ大きい方が良く、通常  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  以下の化合物を使用することが好ましく、特に好ましいものは表面積が  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  以下の酸化アルミニウムである。表面積はハロゲン化マグネシウム化合物と同じ方法で測定したものである。表面積が  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  以下の無機酸化物を使用すると、充分な活性が得られず、または  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の化合物を得ることは困難であり、これ以上表面積を大きくしても性能的には余り変わらず効果がない。またこれらの無機酸化物は予め脱水しておくことが必要である。これらの無機

酸化物を脱水する方法としては、これらの酸化物を 200 °C 以上 1000 °C 以下の温度で熱処理する方法や、熱処理したのちさらに酸化物を有機金属化合物で処理して脱水する方法が挙げられる。脱水処理に使用される有機金属化合物としてはアルミニウム、亜鉛、マグネシウム等の金属の化合物が用いられる。これらの有機金属化合物は金属原子に対してハロゲン原子、酸素原子もしくは水素原子またはアルキル、アルコキシ、アリールなどの残基が結合しており、これが複数個の場合それらは同一であっても異なっていてもよいが、少なくとも 1 つはアルキル基であるものが例示される。例えば、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル残基が 1 個または 2 個以上結合したアルキル金属化合物、上記アルキル残基と他の原子または残基が結合したアルキル金属ハライド、アルキル金属アルコキシドなどが利用できる。

上記の安定アニオンを形成する化合物の使用量は、触媒に用いられる遷移金属化合物に対してイオン性化合物の場合は 1 ないし 100 モル倍好ましくは 1 ないし 10 モル倍、ハロゲン化マグネシウム化合物の場合 1 ないし 1000 モル倍好ましくは 1 ないし 5000 モル倍、そのほかの親電子性化合物の場合は 1 ないし 10000 モル倍好ましくは 1 ないし 5000 モル倍である。

本発明で非常に重要なのはハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理して反応させた後に、これらの安定イオンを形成する化合物を接触させることである。この順序が違っている触媒系では $\alpha$ -オレフ5 インは全く重合しないか、重合しても活性が非常に低くなったりして重合の再現性が悪い。例えば従来のチ10 グラー系の触媒を用いたオレフィンの重合で行われているように、モノマーや溶媒中に含まれる不純物を除去するために有機金属化合物、特にアルキルアルミニウム化合物で、重合に用いるモノマーや溶媒を処理する方法は、アルキルアルミニウムを用いると言う点では本発明の方法と共通であるが、添加する順番がメタロセン化合物と安定イオンを接触させた後、アルキルアルミニウムで処理されたモノマーや溶媒を用いる15 と言う順序になっている。そのためアルキルアルミニウムは単に清浄剤 (scavenger) として作用しているだけで、触媒毒となるものがモノマーや溶媒から除去されることによってある程度活性は改善されている。しかしこの方法は本発明とは明らかに異なっており、20 したがって本発明の触媒系に比べるとその重合活性は明らかに低い。またハロゲン化メタロセン化合物の代わりにアルキル化メタロセン化合物を使用して、本発明の手順で重合した場合も活性はかなり改良されるが、ハロゲン化メタロセン化合物を用いる本発明に較

べると活性は低い。またハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理して反応せしめて得られる反応物を、安定アニオンとなる化合物と接触させるに先だって、 $\alpha$ -オレフィンと接触させておくことは本発明の好ましい実施態様である。 $\alpha$ -オレフィンと接触させておいて、次に安定アニオンとなる化合物と接触させた触媒系を用いることにより重合はスムースに進行し、また重合活性も向上する。

また、ハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理して反応せしめて得られる反応物と安定アニオンとなる化合物を接触させる際に、安定アニオンとなる化合物の全量を一括して加えるのではなく、少なくとも2回以上に分割して添加することも本発明の実施態様の1つである。すなわち安定アニオンとなる化合物の1部を重合を始める前に添加して重合を開始し、反応中に残量を適当な間隔をおいて更に追加していくか、あるいは連続的に添加していくことである。このようにすることにより重合を長時間安定に行うことが可能となる。

本発明はまた得られる重合体の嵩比重を大きくし、粉体の性状を改良しさらに重合容器内に重合体の付着が生成することを防ぐ目的で、ハロゲン化メタロセン化合物を有機アルミニウム化合物で処理した反応物を担体上に担持した固体触媒成分を用いる重合方法を提

案している。この場合安定アニオンとなる化合物との接触処理は重合条件下または重合前に行えばよい。

また同じ目的でハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理した反応物と安定アニオンとなる化合物を両方とも担体上に担持した固体触媒も使用できる。この場合にはあらかじめ有機金属化合物で処理した担体を用いてこれらの化合物を担持する必要がある。

本発明で用いられる担体化合物としてはシリカ、アルミナ、シリカアルミナ、マグネシア、シリカマグネシア、ボロニア、チタニア、ジルコニアなどの無機酸化物や無機ハロゲン化物、無機水酸化物、あるいは炭酸塩、過塩素酸塩等の種々の金属塩、さらにはこれらの複合体が用いられる。さらに有機系の化合物である微粒状の高分子化合物等も用いることも出来る。これらの担体化合物は無水物が好ましく、従って担体化合物は無水物として工業的に得られるもの以外はあらかじめ乾燥しておくことが必要である。乾燥の方法は通常、真空中、あるいは乾燥した不活性ガス下で100°C～1000°C、好ましくは200°C～800°Cで所定時間熱処理すればよい。

これらの担体化合物の大きさは通常直径が1μm～0.1mm程度のものが好ましく利用できる。

ハロゲン化メタロセン化合物を有機アルミニウム化

合物で処理した反応物を担体上に担持する方法は特に制限はなく、接触処理した反応物と担体化合物を溶媒中あるいは固相で接触させればよい。これらを溶媒中で接触させる方法としては炭化水素溶媒等の不活性な溶媒中に担体化合物を懸濁させておき、有機金属化合物を加えて攪拌する方法などが挙げられる。この処理に際し利用する溶剤としては例えば、プロパン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカシ、シクロヘキサン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素化合物の他にベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物やジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物あるいはエステル化合物も利用できる。また、固相で接触させる方法としては共粉碎する方法が挙げられる。共粉碎の方法については特に制限はなく、通常用いられている、ボールミル、振動ミルなどを用いて共粉碎する方法がそのまま採用できる。またこの時、粉碎助剤として種々の化合物を共粉碎条件下に触媒成分を分解しない限り併用することも可能である。

またハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理した反応物と安定アニオンとなる化合物を両方とも担体上に担持する場合は担体化合物をあらかじめ有機金属化合物で処理しておくことが必要である。担体化合物を有機金属化合物で処理する方法については

特に制限はなく同様にして担体化合物と液相あるいは固相で接触させればよい。すなわち炭化水素化合物などの不活性な溶媒を使用して、担体化合物を懸濁させておき、ハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理したものを溶液中に加えて攪拌する方法やボールミルや振動ミル等の粉碎機を用いて両成分を共粉碎する方法が挙げられる。

担体化合物を処理する有機金属化合物としては、周期律表第1族、2族、12族および13族の金属原子、中でも好ましくはアルミニウム、亜鉛またはマグネシウムに対してハロゲン原子、酸素原子もしくは水素原子またはアルキル、アルコキシ、アリールなどの残基が結合しており、これが複数個の場合、それらは同一であっても異なっていてもよいが、そのうち少な  
くとも1つはアルキル基であるものが例示される。例えば、炭素原子数1ないし12のアルキル残基が1個または2個以上結合したアルキル金属化合物、上記アルキル残基と他の原子または残基が結合したアルキル金属ハライド、アルキル金属アルコキシドなどが例示される。たとえば、金属原子がアルミニウムであるものについて好ましい有機金属化合物を例示すると、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアル

ミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシリ  
アルミニウム、トリヘプチルアルミニウム、トリオク  
チルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、イソブ  
レニルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドラ  
5 イド、ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジ  
イソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアル  
ミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロラ  
イド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジイ  
ソブチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニ  
10 ウムエトキシド、ジイソプロピルアルミニウムイソブ  
ロポキシ、エチルアルミニウムセスキクロライド、イ  
ソプロピルアルミニウムセスキクロライド、イソブチ  
ルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウ  
ムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロラ  
15 イド、イソブチルアルミニウムジクロライド、エチル  
アルミニウムジイソプロポキシド等が挙げられる。ま  
た、金属原子が亜鉛であるものについて好ましい有機  
金属化合物を例示すると、ジエチル亜鉛、ジフェニル  
亜鉛、ジビニル亜鉛等が挙げられる。また、金属原子  
20 がマグネシウムであるものについて好ましい有機金属  
化合物を例示すると、塩化メチルマグネシウム、臭化  
メチルマグネシウム、塩化エチルマグネシウム、塩化  
プロピルマグネシウム、塩化ブチルマグネシウム等の  
ハロゲン化アルキルマグネシウムやジメチルマグネシ

ウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム等のジアルキルマグネシウム等が挙げられる。

またこの担体触媒を用いて重合する場合にはさらに  
5 有機金属化合物を併用することも好ましい。

また、安定アニオンとなる化合物をあらかじめマグネシウム化合物と接触させておいて、両者を含有する  
固体触媒成分として用いてもよい。ここでマグネシウム化合物としては上記安定アニオンとなる化合物と反  
応してそれを不活性化しないものであればどのような  
10 ものでも使用可能であり、例えば、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、酸化マグネシウム、過塩素酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、水素化マグネシウムなどの  
15 塩およびそれらの複合塩、さらにはシリカ、アルミナ、チタニアなどの金属酸化物との複合体なども利用でき、これら化合物の大きさは通常直径  $1 \mu m \sim 0.1 mm$  程度のものが好ましく利用できる。

本発明におけるマグネシウム化合物は無水物が好ま  
20 しく、安定アニオンとなる化合物と接触させるに先立  
ってさらに焼成して用いることもでき、少なくともフ  
リーの水は除去して用いるのが好ましい。また、安定  
アニオンとなる化合物をマグネシウム化合物と接触さ  
せて固体触媒成分とする方法については特に制限はな

く、溶媒中あるいは固相で接触させればよい。

これらを溶媒中で接触させる方法としては炭化水素溶媒等の不活性な溶媒中にマグネシウム化合物を懸濁させておき、安定アニオンとなる化合物の溶液を加えて攪拌する方法などが挙げられる。  
5

また、固相で接触させる方法としては共粉碎する方法が挙げられる。共粉碎の方法については特に制限はなく、通常用いられている、ボールミル、振動ミルなど用いる方法がそのまま採用できる。また、粉碎助剤として種々の有機化合物を共粉碎条件下に触媒成分を分解しない限り併用することも可能である。また、共粉碎物を溶剤で処理することも可能である。共粉碎の際の温度についても特に制限はないが-100~100°C、通常常温付近の温度で行えば良い。  
10

15 また、担体上に担持された固体触媒を本発明のα-オレフィンの重合に用いする際に、重合反応を更に有機金属化合物の存在下で行わせると、該有機金属化合物が反応溶媒やモノマー中の不純物を除去する働きをするので好ましい。ここで使用される有機金属化合物としては、ハロゲン化メタロセン化合物を処理するのに用いたものと同じものが用いられる。  
20

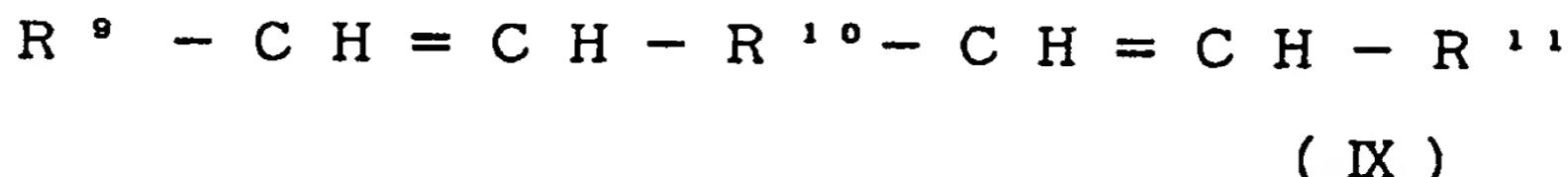
また、本発明においては、α-オレフィンの重合に際して内部オレフィンを存在させることによって生成するポリオレフィンの分子量の制御を行うことができ

- 43 -

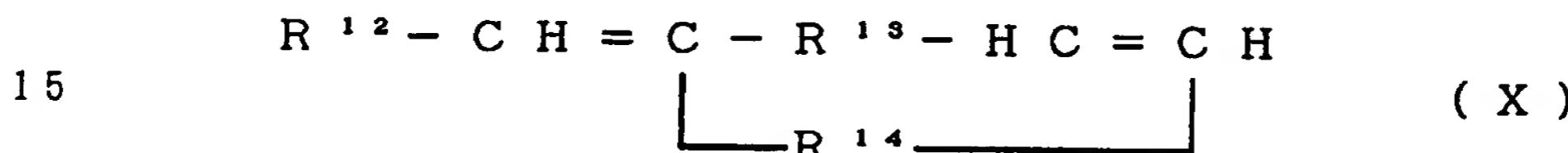
る。ここで用いる内部オレフィンとしては下記一般式 (VIII)、(IX) または (X) で表わされる炭素原子数 4 ないし 20 の不飽和炭化水素が好ましい。



5 (式中  $R^7$  および  $R^8$  はそれぞれ炭素原子数 1 ないし 17 のアルキル炭化水素残基を表し、 $R^7$  と  $R^8$  とが結合して環状になっていてもよい。)



10 (式中  $R^9$  および  $R^{11}$  はそれぞれ炭素原子数 1 ないし 14 のアルキル炭化水素残基を表し、両者が結合して環状になっていてもよい。 $R^{10}$  は炭素原子数 1 ないし 14 のアルキレン炭化水素残基を表す)



(式中  $R^{13}$  および  $R^{14}$  は炭素原子数 1 ないし 14 のアルキレン炭化水素残基、 $R^{12}$  は炭素原子数 1 ないし 14 のアルキル炭化水素残基を表わす)

20 内部オレフィンの例としては具体的には 2-ブテン、2-ペンテン、2-ヘキセンなどの直鎖内部オレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、ノルボルネン等の環状のオレフィン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデンノルボル

ネン等のジェンが挙げられる。これらの内部オレフィンの使用量としてはポリオテフィンの目的分子量により異なるが、通常はモノマーの1/100000~1/10であり、これ以下では分子量の制御に効果的ではなく、  
5 またこれ以上多くしても活性の低下が大きくなるので実用的ではない。

本発明における触媒成分を用いて触媒の調製や重合あるいは処理に際し利用する溶剤としては、例えば、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロペニタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサンなどの飽和炭化水素化合物、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物、さらに塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素化合物も利用できる。また溶剤自体が生成した遷移金属カチオン化合物に対して結合したり、強く配位して重合活性を不活性化しないならば、アニソールやジメチルアニリンなどのエーテルや活性水素を有しないアミンやニトリル、エステル化合物等も使用する  
15 20 ことができる。

この触媒成分を用いた $\alpha$ -オレフィンの重合条件については特に制限はなく不活性媒体を用いる溶媒重合法、或は実質的に不活性媒体の存在しない塊状重合法、気相重合法も利用できる。また重合に用いられる

α-オレフィンとしては炭素数2～25のオレフィンが例示され、具体的にはエチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1、トリデセン-1、テトラデセン-1、ペンタデセン-1、ヘキサデセン-1、オクタデセン-1などの直鎖α-オレフィンの他に3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1、4,4-ジメチルペンテン-1等の分岐α-オレフィンやシクロペンテン、シクロオクテン、ノルボルネン等の環状オレフィンが例示され、これらのα-オレフィンを単独重合あるいは相互の混合オレフィンを共重合させることができ、また必要に応じてジエンと共に重合させることもできる。

重合温度および重合圧力としては、公知の方法で用いられる一般的な条件が用いられ、重合温度としては-20～150°C、重合圧力は常圧～100 kg/cm<sup>2</sup>Gで行うことができる。

以下に実施例を示しさらに本発明を説明する。

#### 20 実施例 1

室温でイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド10mgを重水素化ベンゼン3mlに溶解し、その溶液1mlをNMRチューブを入れプロトンNMRを測定した。測定結果を

第 1 図に示す。さらに別の N M R チューブに溶液 1 ml を取り、ジルコニウムに対して 4 モル倍量のトリエチルアルミニウムを加えたのちプロトン N M R を測定した。第 2 図は混合して 10 分後に測定したプロトン N M R のスペクトルである。元のハロゲン化メタロセン化合物の吸収はほとんど消失して、新しい吸収が現れた。

一方、残りの溶液 1 ml 中にジルコニウムに対して 10 モル倍量のトリメチルアルミニウムを加えた。第 3 図は混合して 10 分後に測定したプロトン N M R のスペクトルである。元のハロゲン化メタロセン化合物の吸収がはっきり残っていて、ほとんどのメタロセン化合物は未反応のままであることが認められる。このトリメチルアルミニウムとの混合物を室温でさらに 240 時間保存して、再びプロトン N M R を測定した。結果を第 4 図に示すが、長時間放置しても元のハロゲン化メタロセン化合物の大部分が未反応のままで残っていることが認められる。

容積 2 l のオートクレーブにトルエン 1 l を装入し、ついでプロピレンを圧力が 3 kg/cm<sup>2</sup> G に達するまで加えた。

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg をトルエン 10 ml に溶解し、これにジルコニウム原子に対してアルミ

ニウム原子の割合が 80 モル倍になるようにトリエチルアルミニウム 4.3 mg を加えて混合した。1 分経過後、ジルコニウム原子に対して硼素原子の割合が 3 モル倍になるようにトリフェニルメタンテトラ (ペントフルオロフェニル) 硼素 12.8 mg を加え、これを触媒とした。この触媒を直ちに上記オートクレーブ中に導入し、プロピレン圧を 3 kg/cm<sup>2</sup> G に保ちながら 20 °C で 2 時間攪拌した。内容物を濾過、乾燥してポリマー 91.8 g を得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当り 10 のポリプロピレン生成量は 218 kg であった。また 13C-NMR によればポリマーのシンジオタクチックペントッド分率は 0.88 であり、135 °C テトラリン溶液で測定した極限粘度 (以下、 $\eta$  と記す) は 1.14、1.2.4-トリクロロベンゼンで測定した重量平均分子量と数平均分子量との比 (以下、 $M_w/M_n$  と記す) は 1.9 であった。

#### 比較例 1

イソプロピル (シクロペンタジエニル-1-フルオレニル) ジルコニウムジクロリドをメチルリチウムで 20 メチル化したイソプロピル (シクロペンタジエニル-1-フルオレニル) ジルコニウムジメチル錯体のプロトン NMR を第 5 図に示す。

イソプロピル (シクロペンタジエニル-1-フルオレニル) ジルコニウムジクロリドの代わりに上記ジメ

チル錯体 2 mgを用いた以外は実施例 1 と同様にしてプロピレンの重合を行った。内容物を濾過し、60 °C、70 mmHg abs. で 8 時間乾燥して白色粉末状ポリプロピレン 69 gを得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 164 kgに相当した。得られたポリマーのシンジオタクチックペントッド分率は 0.88 であり、 $\eta$  は 1.13、MW/MN は 2.2 であった。

#### 比較例 2

10 トリエチルアルミニウムを用いることなく実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行ってみたがポリマーは全く得られなかった。

#### 比較例 3

15 イソプロピル（シクロペニタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 2 mgをトルエン 1.0 ml に溶解した溶液に、トリフェニルメタンテトラ（ペニタフルオロフェニル）硼素 12.8 mgをトルエン 1.0 ml に溶解した溶液に加え、これを触媒成分溶液とした。

20 容積 2 l のオートクレーブにトルエン 1 l を装入し、さらにトリエチルアルミニウム 43 mgを加えた。

次いでプロピレンを圧力が 3 kg/cm<sup>2</sup> G に達するまで加え、20 °C に昇温してから上記触媒成分溶液をオートクレーブ中に加えて重合を開始し、以下実施例 1 と同

様にプロピレンの重合を行ったところ 0.8 g のポリマーを得たにすぎなかった。

#### 比較例 4

トルエン 1 ℥ を装入した容積 2 ℥ のオートクレーブにトルエン 10 ml に溶解したトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素 12.8 mg を加え、更にトリエチルアルミニウム 43 mg を加えた。次いでプロピレンを加えて 3 kg/cm<sup>2</sup> G として、20 °C に昇温してからイソプロピル（シクロペンタジエニル - 1 - フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg をトルエン 10 ml に溶解した溶液をオートクレーブ中に加えて重合を開始し、実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行ったところポリマーは全く得られなかった。

#### 実施例 2

15 イソプロピル（シクロペンタジエニル - 1 - フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg とトリエチルアルミニウム 43 mg の代わりにエチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド 10 mg とジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合 20 が 80 モル倍になるようにトリエチルアルミニウム 220 mg を用いた他は実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行ったところ 60 g のポリマーを得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 28.5 kg に相当した。得られたポリマーのアイソ

- 50 -

タクチックペンタッド分率は 0.89 であり、 $\eta$  は 0.72、MW/MN は 2.3 であった。

### 実施例 3

ジルコニウム原子に対するアルミニウム原子の比が 5 80 モル倍になるようにトリエチルアルミニウム 4.3 mg に変えトリイソブチルアルミニウム 7.5 mg を用いた他は実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行ったところ 105 g のポリマーを得た。ポリマーの  $\eta$  は 1.18、シンジオタクチックペンタッド分率は 10 0.88 であり、MW/MN は 2.3 であった。

### 実施例 4

トリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素 12.8 mg の代わりにトリ（ペンタフルオロフェニル）硼素 25 mg (ジルコニウム原子に対して硼素原子の割合が 9 モル倍) を用いた他は実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行ったところ 56 g のポリマーを得た。ポリマーの  $\eta$  は 1.12、シンジオタクチックペンタッド分率は 0.86 であり、MW/MN は 2.3 であった。

### 実施例 5

ジルコニウム原子に対するアルミニウム原子の比が 80 モル倍になるようにトリエチルアルミニウム 4.3 mg に変えトリメチルアルミニウム 28 mg を用いた他は実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行ったところ

1. 8 g のポリマーを得たにすぎなかった。得られたポリマーの $\eta$ は 1. 12、シンジオタクチックペンタッド分率は 0. 87 であり、MW/MN は 2. 2 であった。

### 5 実施例 6

無水塩化マグネシウム（東邦チタン製、表面積 9  $\text{m}^2/\text{g}$ ）20 g とトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素 3. 5 g およびトルエン 4 ml を振動ミル（直径 12 mm の鋼球 300 個の入った内容積 10 1 リットルの粉碎用ポット使用）に入れ 17 時間粉碎した。一方、イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 4 mg をトルエン 10 ml に溶解し、これにジルコニウム原子に対するアルミニウム原子の比が 400 になるようにトリエチルアルミニウム 425 mg を加えて混合した。この混合溶液の全量と上記共粉碎物 592 mg【80 mg のトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素（ジルコニウム原子に対して硼素原子の割合が 9. 3 モル倍）に相当】を充分に乾燥し窒素で置換した内容積 5 L のオートクレーブ中に窒素気流下で装入し、液状プロピレン 1. 5 kg を加えて 60 °C で 1 時間重合した。未反応のプロピレンをバージして内容物をとりだし、乾燥してポリマーを 293 g 得た。（これは 384 kg ポリプロピレン / ジルコニウム 1 g に相

当する。）。また  $^{13}\text{C}$  - NMR によればシンジオタクチックペンタッド分率は 0.80 であり、 $\kappa$  は 0.88、MW/MN は 5.0 であった。

#### 実施例 7

5 トリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素 3.5 g の代わりにトリ（ペンタフルオロフェニル）硼素 7 g（ジルコニウム原子に対して硼素原子の割合が 30 モル倍）を用いて得た共粉碎物を用いた他は実施例 6 と同様にしてプロピレンの重合を行つ  
10 たところ 123 g のポリマーを得た。ポリマーの  $\kappa$  は 0.78、シンジオタクチックペンタッド分率は 0.80 であり、MW/MN は 3.0 であった。

#### 実施例 8

15 イソプロビル（シクロペントジエニル - 1 - フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 4.0 mg の代わりにエチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド 4.0 mg を用いた他は実施例 6 と同様にプロピレンの重合を行つたところ 246 g のポリマーを得た。得られたポリマーのアイソタクチックペンタッド分率は 0.80 であり、 $\kappa$  は 0.50、MW/MN は 2.8 であった。

#### 実施例 9

ジルコニウム原子に対するアルミニウム原子の比が 400 モル倍になるようにトリエチルアルミニウム

425 mgに変えトライソブチルアルミニウム740 mgを用いた他は実施例6と同様にプロピレンの重合を行ったところ351 gのパウダーを得た。パウダーのηは0.88、シンジオタクチックペントッド分率は50.81であり、MW/MNは3.5であった。

#### 実施例10

無水塩化マグネシウム（東邦チタン製、表面積9 m<sup>2</sup>/g）10 gとトリエチルアルミニウム0.38 gを含むトルエン溶液1.9 mlを混合して振動ミル（直径10 12 mmの鋼球300個の入った内容積1リットルの粉碎用ポット使用）に入れ17時間粉碎した。さらにトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素2.2 gと、イソプロピル（シクロペントジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド15 0.4 gをトリエチルアルミニウムのトルエン溶液2 g（20重量%、トリエチルアルミニウム0.4 gに相当）中に溶解したものを振動ミル中に加えて更に4時間共粉碎した。上記共粉碎物200 mg（27 mgのトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素と5.0 mgのイソプロピル（シクロペントジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドに相当）と、トリエチルアルミニウム230 mgを内容積20 5 Lのオートクレーブに入れ、液状プロピレン1.5 kgを加えて60 °Cで2時間重合した。未反応のプロピ

- 54 -

レンをバージして内容物をとりだし、乾燥してポリマーを 265 g 得た。（これは 252 kg ポリプロピレン／ジルコニウム 1 g に相当する。）。また 13C-NMR によればシンジオタクチックペンタッド分率は 5 0.80 であり、 $\alpha$  は 0.79、MW/MN は 2.5 であった。

#### 実施例 1 1

トリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素 2.2 g の代わりにトリ（ペンタフルオロフェニル）硼素 2.4 g を用いた他は実施例 10 と同様にして固体触媒を合成した。この固体触媒 200 mg (29 mg のトリ（ペンタフルオロフェニル）硼素と 5.0 mg のイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドに相当) と、トリエチルアルミニウム 230 mg を使用してプロピレン重合を行ったところ、108 g のパウダーを得た。パウダーの $\alpha$  は 0.79、シンジオタクチックペンタッド分率は 0.78 であり、MW/MN は 2.7 であった。またかさ比重は 0.30 g / ml であり、重合物の重合機壁への付着は少なかった。

#### 実施例 1 2

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 0.4 g の代わりにエチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウ

- 55 -

ムジクロリド 0.4 g を用いた他は実施例 10 と同様にして固体触媒を合成した。この固体触媒 200 mg (27 mg のトリフェニルメタンテトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼素と 5.0 mg のエチレンビス (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリドに相当) と、トリエチルアルミニウム 230 mg を使用してプロピレン重合を行ったところ、215 g のパウダーを得た。パウダーのカは 0.49、アイソタクチックペンタッド分率は 0.81 であり、MW/MN は 3.5 であつた。またかさ比重は 0.31 g / ml であり、重合物の重合機壁への付着は少なかつた。

#### 実施例 13

ジルコニウム原子に対するアルミニウム原子のモル比が同量比になるようにトリエチルアルミニウムに変えトリイソブチルアルミニウムを用いた他は実施例 6 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ 308 g のパウダーを得た。パウダーのカは 0.80、シンジオタクチックペンタッド分率は 0.81 であり、MW/MN は 2.5 であつた。またかさ比重は 0.32 g / ml であり、重合物の重合機壁への付着は少なかつた。

#### 実施例 14

窒素置換した 2000 ml の四つ口フラスコに減圧下 600 °C で 6 時間熱処理した γ-アルミナ 50 g を入

れ、1000 mlのトルエンを加えて攪拌しながらトリメチルアルミニウム5.0 gを含むトルエン溶液25 mlを滴下した。室温で17時間攪拌したのちガラスフィルターで濾過してペンタン50 mlで3回洗浄して減圧下で乾燥した。窒素置換した2000 mlの四つ口フラスコにこのトリメチルアルミニウムで処理したヤー<sup>5</sup>アルミナ10 gを入れ、100 mlのトルエンを加えて攪拌しながらトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素2.2 gと、イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウム10 gをトリエチルアルミニウムのトルエン溶液2 g（20重量%、トリエチルアルミニウム0.4 gに相当）中に溶解したものを滴下した。室温で1時間攪拌したのち溶媒を減圧下で留去して残渣を<sup>10</sup>ペンタン50 mlで3回洗浄して減圧下で乾燥した。この処理物200 mg（34 mgのトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素と3.1 mgのイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドに相当）と、トリエチルアルミニウム230 mgを内容積5 Lのオートクレーブに<sup>15</sup>入れ、液状プロピレン1.5 kgを加えて60°Cで2時間重合した。未反応のプロピレンをバージして内容物をとりだし、乾燥してポリマーを220 g得た。（これは337 kgポリプロピレン／ジルコニウム1 gに相<sup>20</sup>当たる）

当する。）。また  $^{13}\text{C}$  - NMR によればシンジオタクチックペントッド分率は 0.80 であり、 $\eta$  は 0.79、MW/MN は 2.6 であった。またかさ比重は 0.328/ml であり、重合物の重合機壁への付着は少なかった。

#### 実施例 15

イソプロピル（シクロペントジエニル - 1 - フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 1.5 mg をトルエン 10 ml に溶解し、トリエチルアルミニウム 7.8 mg を加え触媒とした。次いで、容積 2 l のオートクレーブにトルエン 1 l を装入し、上記触媒を挿入した。プロピレンを加えて 20 °C で  $3 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$  としたのち、別に用意したトリフェニルメタンテトラ（ペントフルオロフェニル）硼素 6.42 mg をトルエン 10 ml に溶解した溶液をプロピレンガスで圧入し 20 °C で  $3 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$  に保ちながら重合を行った。60 分間重合した後にトリフェニルメタンテトラ（ペントフルオロフェニル）硼素 6.42 mg をトルエン 10 ml に溶解した溶液をプロピレンガスで圧入し、さらに 60 分間重合した。この重合において、急激な反応は見られず、温度コントロールも容易に行えた。ついで濾過、乾燥してポリマー 1.21 g を得た（これは 3.82 kg ポリプロピレン / ジルコニウム 1 g に相当する）。また  $^{13}\text{C}$  - NMR によればシンジオタクチックペントッド分率は

0.88であり、 $\eta$ は1.21、MW/MNは2.2であった。

#### 実施例16

実施例15において初期のトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素12.8mgを全量一括して加え、途中で追加しなかった他は実施例15と同様にプロピレンの重合を行ったところ、トリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素を添加した直後に急激な重合反応が起こったが60分間重合した後にはプロピレンの吸収が殆ど見られなくなった。さらに60分間重合を続け、ついで濾過、乾燥してポリマーを93.7gを得た（これは296kgポリプロピレン／ジルコニウム1gに相当する）。また<sup>13</sup>C-NMRによればシンジオタクチックペンタッド分率は0.87であり、 $\eta$ は1.16、MW/MNは2.1であった。

#### 実施例17

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド2mgとトリエチルアルミニウム78mgを用い、またトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素10.7mgを4.0mlのトルエンに溶解して初期に4分の1の量を用いて重合を開始した後、30分毎に4分の1の量を加えて行った他は実施例15と同様にして重合を行っ

た。この重合において、急激な反応は見られず、プロピレンの吸収も一定していた。2時間重合した後、濾過、乾燥してポリマーを129gを得た（これは306kgポリプロピレン／ジルコニウム1gに相当する）。また<sup>5</sup>  $^{13}\text{C}$ -NMRによればシンジオタクチックペントッド分率は0.90であり、 $\alpha$ は1.10、MW/MNは2.3であった。

#### 実施例18

トリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素の代わりにトリ（ペンタフルオロフェニル）硼素を初期に10mgと60分後に15mgを用いた他は実施例15と同様にして重合を行った。重合した後、濾過、乾燥して61gのパウダーを得た（これは193kgポリプロピレン／ジルコニウム1gに相当する）。パウダーの $\alpha$ は1.15、シンジオタクチックペントッド分率は0.87であり、MW/MNは2.2であった。

#### 実施例19

イソプロビル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド10mgをトルエン10mlに溶解し、これにジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が8.0モル倍になるようにトリエチルアルミニウム215mgを加えて混合し、触媒としてこの混合物の5分の1をトルエン1mlを入れた容

- 60 -

積 2 ℥ のオートクレーブに装入した。ついでプロピレンを加えて圧力が  $3 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$  として、さらにジルコニウム原子に対して硼素原子の割合が 2.3 モル倍になるようにトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素 9.7 mg をトルエン 10 ml に溶解した溶液をオートクレーブ中に加え、プロピレン圧力を  $3 \text{ kg/cm}^2\text{G}$  に保ちながら  $20^\circ\text{C}$  で 2 時間攪拌した。内容物を濾過、乾燥してポリマー 159.6 g を得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当たりのポリプロピレン生 10 成量は 379 kg であった。また  $^{13}\text{C-NMR}$  によればポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は 0.89 であり、 $\eta$  は 1.21、MW/MN は 2.0 であった。

ついで上記イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドとトリエチルアルミニウムのトルエン溶液を室温で 1 ヶ月間保存した後、同様にしてプロピレン重合を行った。重合した後、濾過、乾燥して 161 g のパウダーを得た（これは 382 kg ポリプロピレン / ジルコニウム 1 g に相当する）。パウダーの  $\eta$  は 1.20、シンジオタクチックペンタッド分率は 0.88 であり、MW/MN は 2.1 であり、保存後も重合性能は変わらなかつた。

## 比較例 5

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 10 mgをトルエン 10 mlに溶解し、触媒としてこの溶液の 5 分の 1 を取り、これにジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が 80 モル倍になるようにトリエチルアルミニウム 43 mgを加えて混合した。この混合液をトルエン 1 mlを入れた容積 2 ml のオートクレーブに装入した。ついでプロピレンを加えて圧力を 3 kg/cm<sup>2</sup>Gとして、さらにジルコニウム原子に対して硼素原子の割合 5 が 2.3 モル倍になるようにトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素 9.7 mgをトルエン 10 mlに溶解した溶液をオートクレーブ中に加え、プロピレン圧力を 3 kg/cm<sup>2</sup>Gに保ちながら 20 °Cで 10 時間攪拌した。内容物を濾過、乾燥してポリマー 15 156.1 gを得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 370 kg であった。また 13 C-NMR によればポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は 0.88 であり、 $\alpha$  は 1.20、MW/MN は 2.0 であった。

20 ついで上記イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液を室温で 1 ヶ月間保存した後、同様にしてプロピレン重合を行ったところ重合活性は見られなかっ

た。

### 実施例 20

イソプロピル（シクロペントジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドの代わりにエチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド 10 mg をトルエン 10 ml に溶解し、これにジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が 80 モル倍になるようにトリエチルアルミニウム 215 mg を加えて混合し、触媒としてこの混合物の 5 分の 1 をトルエン 1 ℥ を入れた容積 2 ℥ のオートクレーブに装入した。ついでプロピレンを加えて圧力を  $3 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$  として、さらにトリフェニルメタンテトラ（ペントフルオロフェニル）硼素 9.7 mg の代わりにメチルアルミニキサン（東ソー・アクソ（株）社製 重合度 16.1）550 mg をトルエン 10 ml に溶解した溶液をオートクレーブ中に加え、プロピレン圧力を  $3 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$  に保ちながら 20 °C で 2 時間攪拌した。内容物を濾過、乾燥してポリマー 110 g を得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 258 kg であった。また  $^{13}\text{C-NMR}$  によればポリマーのアイソタクチックペンタッド分率は 0.92 であり、 $\text{M}_{\text{w}}/\text{M}_{\text{n}}$  は 0.70、 $\text{M}_{\text{w}}/\text{M}_{\text{n}}$  は 2.2 であった。

ついで上記エチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリドとトリエチルアルミニウ

- 63 -

ムのトルエン溶液を室温で1ヶ月間保存した後、同様にしてプロピレンの重合を行った。重合した後、濾過、乾燥して105gのパウダーを得た（これは24.9kgポリプロピレン／ジルコニウム1gに相当する）。パウダーの $\eta$ は0.72、アイソタクチックペントッド分率は0.91であり、MW/MNは2.2であり、保存後も重合性能は変わらなかった。

#### 実施例2-1

ジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が80モル倍になるようにトリエチルアルミニウムに10変えてトリイソブチルアルミニウムを375mg用いた他は実施例1-9と同様にして触媒溶液を調製して、プロピレンの重合を行ったところ193gのポリマーを得た。ポリマーの $\eta$ は1.17、シンジオタクチックペントッド分率は0.88であり、MW/MNは15.2.1であった。

このイソプロビル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドとトリイソブチルアルミニウムのトルエン混合溶液を室温で1ヶ月間保存した後、同様にしてプロピレンの重合を行っても20重合活性は殆ど変わらなかった。

#### 実施例2-2

溶媒としてトルエンの代わりにシクロヘキサンを用いた他は実施例1-9と同様にして触媒溶液を調製し

て、プロピレンの重合を行ったところ 70 g のポリマーを得た。ポリマーの  $\eta$  は 1.41、シンジオタクチックペントッド分率は 0.87 であり、MW/MN は 2.2 であった。このイソプロピル（シクロペントジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 5 とトリエチルアルミニウムのシクロヘキサン溶液を室温で 1 ヶ月間保存した後、同様にしてプロピレンの重合を行っても重合活性は殆ど変わらなかった。

### 実施例 23

イソプロピル（シクロペントジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 2.2 g にトリエチルアルミニウム 6.64 g を含むシクロヘキサン溶液 15 ml を加えた。室温で 24 時間攪拌した後 -78 °C に冷却してさらに 24 時間静置した。この溶液をガラスフィルターで濾過することにより少量の不溶物を取り除いて均一の混合溶液を得た。

窒素置換した 200 ml の四つ口フラスコに減圧下 600 °C で 6 時間熱処理した  $\gamma$ -アルミナ 5 g を入れ、25 ml のトルエンを加えて攪拌しながら上記反応混合溶液 5 ml を滴下した。室温で 24 時間攪拌したの 20 ちガラスフィルターで濾過してペンタン 50 ml で 3 回洗浄して減圧下で乾燥した。 $\gamma$ -アルミナ上に担持しなかった可溶分を除き、更に残った不溶分をペンタン 50 ml で 3 回洗浄して減圧下で乾燥することにより固

体触媒成分を得た。この固体触媒成分 100 mg (3 mg のイソプロピル (シクロペニタジエニル-1-フルオレニル) ジルコニウムジクロリドに相当) とトリフェニルメタンテトラ (ペニタフルオロフェニル) 硼素 80 mg とトリエチルアルミニウム 400 mg を充分に乾燥し窒素で置換した内容積 5 ml のオートクレーブ中に装入し、ついで液状プロピレン 1.5 kg を加えて 60 °C に加熱して重合を 1 時間続けた。

未反応のプロピレンをバージして内容物をとりだし、60 °C 70 mmHg で 8 時間乾燥してパウダー 183 g を得た。(これは 290 kg ポリプロピレン / ジルコニウム 1 g に相当する)。また <sup>13</sup>C-NMR によればシンジオタクチックペニタッド分率は 0.80 であり、 $\alpha$  は 0.78、MW / MN は 2.1 であった。またかさ比重は 0.278 / ml であり、重合物の重合機壁への付着は少なかった。

#### 実施例 24

イソプロピル (シクロペニタジエニル-1-フルオレニル) ジルコニウムジクロリドの代わりにエチレンビス (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド 1.95 g を用いた他は実施例 23 と同様にして固体触媒成分を合成し、プロピレンの重合を行ったところパウダー 98.8 g を得た。<sup>13</sup>C-NMR によればアイソタクチックペニタッド分率は 0.80 であ

り、 $\eta$ は0.40、MW/MNは2.3であった。またかさ比重は0.24g/mlであり、重合物の重合機壁への付着は少なかった。

#### 実施例25

ジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が80モル倍になるようにしてトリエチルアルミニウムに変えてトリイソブチルアルミニウムを用いた他は実施例23と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ、195gのポリマーを得た。ポリマーの $\eta$ は0.76、シンジオタクチックペンタッド分率は0.81であり、MW/MNは2.6であった。またかさ比重は0.24g/mlであり、重合物の重合機壁への付着は少なかった。

#### 実施例26

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド40mgをトルエン10mlに溶解し、トリエチルアルミニウム0.86gを加えた。さらに減圧下1000°Cで熱処理したアルミナ（エアロジルアルミニウムオキサイド-L、日本エアロジル社（株）製 表面積95.8m<sup>2</sup>/g）1gを加え触媒とした。次いで充分に乾燥し窒素で置換した内容積5mlのオートクレーブ中に窒素気流下で上記触媒成分を装入し、ついで液状プロピレン1.5kgを加えて50°Cに加熱して重合を2時間続けた。未反応

のプロピレンをバージして内容物をとりだし、60 °C 70 mmHgで8時間乾燥して白色粉末状ポリプロピレン15gを得た。（これは1.8kgポリプロピレン／ジルコニウム1gに相当する。）。また13C-NMRによればシンジオタクチックペンタッド分率は50.73であり、 $\alpha$ は0.46、MW/MNは2.6であった。

#### 実施例27

実施例26で使用した物と同じアルミナを200°Cで熱処理した後、トルエン溶媒中でトリエチルアルミニウムと（アルミナ10gに対して1gを使用して）反応させて可溶分をグラスフィルターで濾過して除き、さらにトルエンで2回洗浄してから減圧で乾燥させた。このアルミナ1gを用いた他は実施例26と同様にして重合を行ったところ、ポリマー35gを得た。（これは4.2kgポリプロピレン／ジルコニウム1gに相当する。）。また13C-NMRによればシンジオタクチックペンタッド分率は0.78であり、 $\alpha$ は0.66、MW/MNは2.5であった。

#### 比較例6

表面積が10m<sup>2</sup>/gの $\alpha$ -アルミナを用いた他は実施例26と同様にして重合を行ったところ、ポリマー1gを得た。（これは0.1kgポリプロピレン／ジルコニウム1gに相当する。）。また13C-NMRに

- 68 -

よればシンジオタクチックペンタッド分率は0.75であり、 $\eta$ は0.42、MW/MNは2.7であった。

#### 比較例 7

トリエチルアルミニウムを用いることなく実施例5 26と同様に重合したがポリマーは全く得られなかつた。

#### 実施例 26

イソプロピル（シクロペنتジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドの代わりにエチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド10mgを用いてトリエチルアルミニウムを0.22gを用いた他は実施例26と同様にしてプロピレンの重合を行ったところポリマー16gを得た（これは7.5kgポリプロピレン/ジルコニウム1gに相当する。）。<sup>13</sup>C-NMRによればアイソタクチックペンタッド分率は0.72であり、 $\eta$ は0.42、MW/MNは2.6であった。

#### 実施例 29

300mlのオートクレーブにプロピレンの代わりに20 プテン-1 50gを用いて重合時間を6時間とした他は実施例26と同様にしてプテン-1の重合を行ったところポリマー7.2gを得た。<sup>13</sup>C-NMRによればシンジオタクチックペンタッド分率は0.79

- 69 -

であり、 $\eta$ は0.20、MW/MNは2.2であった。

### 実施例30

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド40mgをトルエン510mlに溶解し、トリエチルアルミニウム0.86gを加えた。さらに無水塩化マグネシウム（東邦チタン（株）製、表面積9m<sup>2</sup>/g）2gを加え触媒成分とした。次いで充分に乾燥し窒素で置換した内容積5ℓのオートクレーブ中に窒素気流下で上記触媒成分を装入し、ついで液状プロピレン1.5kgを加えて50℃に加熱して重合を2時間続けた。未反応のプロピレンをバージして内容物をとりだし、60℃、70mmHgで8時間乾燥して白色粉末状ポリプロピレンを10g得た。（これは1.2kgポリプロピレン/ジルコニウム1gに相当する。）。また<sup>13</sup>C-NMRによればシンジオタクチックペンタッド分率は0.79であり、 $\eta$ は0.43、MW/MNは2.5であった。

### 比較例8

トリエチルアルミニウムを用いることなく実施例2030と同様に重合したがポリマーは全く得られなかつた。

### 実施例31

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオ

- 70 -

レニル) ジルコニウムジクロリドの代わりにエチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド 10 mg を用いてトリエチルアルミニウムを 0.22 g を用いた他は実施例 30 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところポリマー 6 g を得た(これは 0.7 kg ポリプロピレン / ジルコニウム 1 g に相当する。)。<sup>5</sup> <sup>13</sup>C-NMR によればアイソタクチックペンタッド分率は 0.86 であり、 $\kappa$  は 0.52、MW/MN は 2.4 であった。

### 実施例 32

10 直径 12 mm の鋼球 300 個の入った内容積 1 リットルの粉碎用ポット中に窒素雰囲気下で塩化マグネシウム(東邦チタン(株)製、表面積 9 m<sup>2</sup> / g) 20 g、トルエン 4 ml を加え、39 時間粉碎した。粉碎物の表面積は 110 m<sup>2</sup> / g であった。

15 イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド 40 mg をトルエン 10 ml に溶解し、トリエチルアルミニウム 0.86 g を加えた。さらに上記粉碎マグネシウム化合物 2 g を加え触媒成分とした。次いで充分に乾燥し窒素で置換した内容積 5 ml のオートクレーブ中に窒素気流下で上記触媒成分を装入し、ついで液状プロピレン 1.5 kg を加えて 50 °C に加熱して重合を 2 時間行った。未反応のプロピレンをバージして内容物をとりだし、60

℃、70 mmHgで8時間乾燥して白色粉末状ポリプロピレンを156g得た。（これは18.5kgポリプロピレン／ジルコニウム1gに相当する。）。また<sup>13</sup>C-NMRによればシンジオタクチックペンタッド分率は0.78であり、 $\eta$ は0.66、MW/MNは5.2.5であった。

### 実施例33

実施例32と同様にして粉碎用ポット中に無水塩化マグネシウム（東邦チタン（株）製、表面積9m<sup>2</sup>/g）20g、ジフェニルジメトキシシラン2gとデカン3mlを加え、34時間粉碎した。粉碎物の表面積は172m<sup>2</sup>/gであった。

この粉碎したマグネシウム化合物2gを用いた他は実施例32と同様にして重合を行ったところ、白色粉末状ポリプロピレンを70g得た。（これは8.3kgポリプロピレン／ジルコニウム1gに相当する。）。また<sup>13</sup>C-NMRによればシンジオタクチックペンタッド分率は0.78であり、 $\eta$ は0.66、MW/MNは2.5であった。

### 実施例34

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドの代わりにエチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド10mgとトリエチルアルミニウム0.22g

を用いた他は実施例 3 2 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ 1 6 0 g のポリマーを得た（これは 7 2 . 7 kg ポリプロピレン／ジルコニウム 1 g に相当する）。ポリマーの  $\eta$  は 0 . 3 8 、アイソタクチックペンタッド分率は 0 . 8 2 であり、 M W / M N は 5 2 . 6 であった。

### 実施例 3 5

ジフェニルジメトキシシランに変えトリエチルアルミニウムを 1 . 5 0 g 用いて粉碎を行った。粉碎物の表面積は 1 0 7  $\text{m}^2 / \text{g}$  であった。この粉碎物を用いて 10 実施例 3 2 と同様にして重合を行ったところ、 1 5 5 g のポリマーを得た。ポリマーの  $\eta$  は 0 . 6 1 、シンジオタクチックペンタッド分率は 0 . 8 1 であり、 M W / M N は 2 . 6 であった。

### 実施例 3 6

15 イソプロピル（シクロ pentadiene-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 4 0 mg をトルエン 1 0 ml に溶解し、 n - ブチルエチルマグネシウム 2 . 3 2 g を含む n - ヘプタン溶液（商品名 MAGALA BEM, 東ソー・アクゾ（株）社製） 1 9 . 5 ml を加えた。次いで充分に乾燥し窒素で置換した内容積 5 ml のオートクレーブ中に窒素気流下で上記混合物を装入し、ついで液状プロピレン 1 . 5 kg を加え、さらにジエチルアルミニウムクロリド 5 . 0 6 g を含むトルエ

- 73 -

ン溶液34.9mlを加えて60°Cに加熱して重合を2時間行った。未反応のプロピレンをバージして内容物をとりだし、60°C、70mmHgで8時間乾燥して白色粉末状ポリプロピレンを172gを得た。また<sup>13</sup>C-NMRによればシンジオタクチックペンタッド分率は0.78であり、 $\eta$ は0.65、MW/MNは2.2であった。

#### 実施例37

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドに代え、ジメチルシリルビス（2,4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドを用いた以外は実施例36と同様にして重合を行ったところ、33.6gのポリマーを得た。ポリマーの $\eta$ は0.25、アイソタクチックペンタッド分率は0.89であり、MW/MNは2.3であった。

#### 実施例38

内容積2mlのオードクレーブにトルエン1リットル、ノルボルネン0.75mlを加え、さらにイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド2mgとジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が80モル倍になるようにトリエチルアルミニウム43mgをトルエン溶媒中で反応させたものをオートクレーブに装入した。ついでブ

ロピレンを加えて圧力を  $3 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$  として、さらにジルコニウム原子に対して硼素原子の割合が 2.2 モル倍になるようにトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素 9.5 mg をトルエン 10 ml に溶解した溶液をオートクレーブ中に加え、プロピレン圧力を  $3 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$  に保ちながら  $20^\circ\text{C}$  で 2 時間攪拌した。内容物を濾過、乾燥してポリマー 105 g を得た。また  $^{13}\text{C-NMR}$  によればポリマーのシンジオタクチックペントッド分率は 0.89 であり、 $\alpha$  は 0.93、MW/MN は 2.2 であった。またポリマー中の灰分は 275 ppm であった。

#### 比較例 9

トリエチルアルミニウムの代わりにメチルアルミニノキサン（東ソー・アクソ（株）社製 重合度 16.1）1.34 g を加えトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素を用いなかつた他は実施例 38 と同様にして重合を行つたところ、102 g のポリマーを得た。ポリマーの  $\alpha$  は 1.10、シンジオタクチックペントッド分率は 0.92 であり、MW/MN は 2.2 であった。またポリマー中の灰分は 10620 ppm であった。

#### 実施例 39

重合の際、ノルボルネンを 1.0 ml 使用した他は実施例 38 と同様にしたところポリマーを 80 g 得た。

- 75 -

また  $^{13}\text{C}$  - NMR によればポリマーのシンジオタクチックペントッド分率は 0.89 であり、 $\eta$  は 0.82、MW/MN は 2.1 であった。

#### 実施例 4 0

重合の際、ノルボルネンを 1.5 ml 使用した他は実 5 施例 3 8 と同様にしたところポリマーを 53 g 得た。

また  $^{13}\text{C}$  - NMR によればポリマーのシンジオタクチックペントッド分率は 0.89 であり、 $\eta$  は 0.73、MW/MN は 2.2 であった。

#### 実施例 4 1

10 ジメチルシリルビス (2,4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド 1 mg をトルエン 1.0 ml に溶解し、ジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が 80 モル倍になるようにトリエチルアルミニウム 2.3 mg を加え触媒成分とし、トルエン 1.5 リットルを装入したオートクレーブ中に装入した。ついでプロピレンを加えて圧力を  $3 \text{ kg/cm}^2\text{G}$  として、さらにジルコニウム原子に対して硼素原子の割合が 2.2 モル倍になるようにトリフェニルメタンテトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼素 5.1 mg をトルエン 20 1.0 ml に溶解した溶液をオートクレーブ中に加え、プロピレン圧力を  $3 \text{ kg/cm}^2\text{G}$  に保ちながら  $20^\circ\text{C}$  で 2 時間攪拌した。内容物を濾過、乾燥してポリマー 156 g を得た (これは 690 kg ポリプロピレン / ジルコニ

ウム 1 g に相当する。）。また  $^{13}\text{C}$  - NMR によればポリマーのアイソタクチックペントッド分率は 0.97 であり、 $\eta$  は 1.02、MW/MN は 2.4 であった。またポリマー中の灰分の量は 100 ppm であった。

### 5 比較例 10

トリエチルアルミニウムの代わりにメチルアルミニオキサン（東ソーアクソ（株）社製 重合度 16.1）0.27 g を加えトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素を用いなかった他は実施例 4.1 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ、35 g のポリマーを得た（これは 155 kg ポリプロピレン／ジルコニウム 1 g に相当する。）。ポリマーの $\eta$  は 1.46、アイソタクチックペントッド分率は 0.98 であり、MW/MN は 2.4 であった。またポリマー中の灰分は 5500 ppm であった。

### 実施例 4.2

ジメチルシリルビス（2,4-ジメチルシクロペニタジエニル）ジルコニウムジクロリドの代わりにジメチルシリルビス（2,3,5-トリメチルシクロペニタジエニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg とトリエチルアルミニウム 40 mg をトルエン 1.0 ml に溶解し触媒成分とし、トルエン 1 リットルを装入したオートクレーブ中に装入した。ついでプロピレンを加えて圧力を

- 77 -

3 kg/cm<sup>2</sup>Gとして、さらにトリフェニルメタンテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼素10mgをトルエン10mlに溶解した溶液をオートクレーブ中に加えた他は実施例41と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ、47gのポリマーを得た(これは108kgポリプロピレン/ジルコニウム1gに相当する。)。ポリマーのηは1.52、アイソタクチックペントッド分率は0.98であり、MW/MNは2.4であった。

#### 比較例11

ジメチルシリルビス(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド2mgをトルエン10mlに溶解した溶液に、トリフェニルメタンテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼素9.5mgをトルエン10mlに溶解した溶液を加えて触媒成分とした。次いで容積2リットルのオートクレーブ中にトルエン1リットルを装入し、さらにトリエチルアルミニウム46mgを加えてから上記触媒成分を装入した他は実施例41と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ、5gのポリマーを得た(これは11kgポリプロピレン/ジルコニウム1gに相当する。)。ポリマーのηは0.98、アイソタクチックペントッド分率は0.97であり、MW/MNは2.3であった。

#### 比較例12

- 78 -

トリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素 9.5 mg をトルエン 10 ml に溶解し、トリエチルアルミニウム 4.6 mg を加えてトルエン 1 リットルを装入した内容積 2 リットルのオートクレーブ中に装入した。プロピレンを加えて圧力を  $3 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$  として  
5 ジメチルシリルビス（2,4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg をトルエン 10 ml に溶解した溶液をオートクレーブ中に加えた他は実施例 4.1 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところポリマーは全く得られなかった。

#### 10 実施例 4.3

ジルコニウム原子に対するアルミニウム原子のモル比が同量比になるようにトリエチルアルミニウムに変えトリイソブチルアルミニウムを用いた他は実施例 4.1 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ  
15 188 g のパウダーを得た。パウダーの  $\eta$  は 1.20 、アイソタクチックペンタッド分率は 0.98 であり、 $M_W/M_N$  は 2.3 であった。

#### 実施例 4.4

トリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素に代えトリ（ペンタフルオロフェニル）硼素を 10.8 mg を用いた他は実施例 4.1 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ 56 g のパウダーを得た。パウダーの  $\eta$  は 1.01 、アイソタクチックペン

- 79 -

タッド分率は 0.96 であり、MW/MN は 2.4 であった。

#### 実施例 45

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg をトルエン 10  
5 ml に溶解し、これにジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が 80 モル倍になるようにトリイソブチルアルミニウム 75 mg を加えて混合し、この混合物をトルエン 1 l を入れた容積 2 l のオートクレーブに装入した。ついでプロピレンを加えて圧力を 3 kg/  
10 cm<sup>2</sup> G として、さらにジルコニウム原子に対して硼素原子の割合が 2.2 モル倍になるようにトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素 9.5 mg をトルエン 10 ml に溶解した溶液をオートクレーブ中に加え、プロピレン圧力を 3 kg/cm<sup>2</sup> G に保ちながら  
15 20 °C で 2 時間攪拌した。内容物を濾過、乾燥してポリマー 193 g を得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 458 kg であった。また  
13 C-NMR によればポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は 0.89 であり、 $\kappa$  は 1.17、  
20 MW/MN は 2.1 であった。

一方、これと比較のため次のとく操作した。

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg をトルエン 10

- 80 -

m1に溶解し、トリイソブチルアルミニウム7.5mgを加えて混合した。さらにトリフェニルメタンテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼素9.5mgをトルエン1.0m1に溶解した溶液を加えて触媒成分とした。

ついでこの触媒成分をトルエン1ℓを入れた容積2.5ℓのオートクレーブに装入した。プロピレンを加えて圧力を3kg/cm<sup>2</sup>Gとして20℃で2時間攪拌した。内容物を濾過、乾燥してポリマー29.4gを得た。触媒中のジルコニウム1g当たりのポリプロピレン生成量は6.8kgであった。また<sup>13</sup>C-NMRによればポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は0.88であり、 $\eta$ は1.16、MW/MNは2.2であった。

この様にイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドとトリイソブチルアルミニウムとの反応物を、それがトリフェニルメタンテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼素と接触する前にプロピレンと接触させることで重合活性が大幅に向ふることがわかる。

#### 実施例46

ジルコニウム原子に対してアルミニウム原子のモル比が同量比になるようにトリイソブチルアルミニウムの代わりにトリエチルアルミニウム4.3mgを用いてさらにジルコニウム原子に対するアルミニウム原子のモ

ル比がジルコニウム原子に対する硼素原子のモル比と同量比になるようにトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素に代えてトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）アルミニウム 9.7 mg を使用した他は実施例 4.5 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ 160 g のパウダーを得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 380 kg であった。また  $^{13}\text{C}$  - NMR によればポリマーのシンジオタクチックペントッド分率は 0.91 であり、 $\eta$  は 1.24、MW/MN は 2.0 であった。

#### 実施例 4.7

ジルコニウム原子に対してアルミニウム原子のモル比が同量比になるようにトリイソブチルアルミニウムの代わりにトリエチルアルミニウム 4.3 mg を用いてさらにジルコニウム原子に対するガリウム原子のモル比がジルコニウム原子に対する硼素原子のモル比と同量比になるようにトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素に代えてトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）ガリウム 10.1 mg を使用した他は実施例 4.5 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ 184 g のパウダーを得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 437 kg であった。また  $^{13}\text{C}$  - NMR によればポリ

- 82 -

マーのシンジオタクチックペンタッド分率は 0.91 であり、 $\eta$  は 1.22、MW/MN は 2.0 であった。

#### 実施例 4 8

イソプロピル（シクロペントジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg をトルエン 10 ml に溶解し、トリイソブチルアルミニウムの代わりに n-ブチルエチルマグネシウム 10.2 mg を含む n-ヘプタン 溶液（商品名 MAGALA BEM、東ソー・アクゾ（株）社製）を加えて混合し触媒成分とした。トルエン 1 l を入れた容積 2 l のオートクレーブにトリエチルアルミニウム 32 mg を入れ、上記触媒成分をオートクレーブに装入した他は実施例 4 5 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ 116 g のパウダーを得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 275 kg であった。また  $^{13}\text{C}$ -NMR によればポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は 0.89 であり、 $\eta$  は 1.07、MW/MN は 2.2 であった。

一方、これと比較のため n-ブチルエチルマグネシウムを用いなかった他は同様にプロピレンの重合を行ったが 2 g のポリマーが得られたに過ぎなかった。

#### 実施例 4 9

イソプロピル（シクロペントジエニル-1-フルオ

- 83 -

レニル) ジルコニウムジクロリド 2 mgをトルエン 10 mlに溶解し、トリイソブチルアルミニウムの代わりにジエチル亜鉛 1.4 mgを含む n-ヘプタン溶液を加えて混合し触媒成分とした。トルエン 1 ℥を入れた容積 2 ℥のオートクレーブにトリエチルアルミニウム 5 3.2 mgを入れ、上記触媒成分をオートクレーブに装入した他は実施例 4.5 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ 22.7 g のパウダーを得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 5.4 kg であった。また <sup>13</sup>C-NMR によればポリマーの 10 シンジオタクチックペントッド分率は 0.88 であり、 $\alpha$  は 1.14、MW/MN は 2.1 であった。

## 請求の範囲

1. ハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理して反応せしめ、反応物をさらにハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物の反応物と反応して安定アニオンとなる化合物と接触処理させてなる触媒を用いることを特徴とする  $\alpha$ -オレフィンの重合法。

2. ハロゲン化メタロセン化合物が下記式 (I) または (II) で表わされる化合物である請求の範囲 1 に記載の方法。



15



(式中、A および B または A' および B' は互いに同じかあるいは異なるもので、中心原子に配位した不飽和炭化水素残基を、R は側鎖を有してもよい 2 価の直鎖状炭化水素残基またはその直鎖の炭素原子の一部または全部が珪素原子、ゲルマニウム原子もしくは錫原子で置換されている残基を、X はハロゲン原子を、M

はチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子を表す。)

3. 安定アニオンとなる化合物を、あらかじめそれをマグネシウム化合物と接触させてなる固体触媒成分として用いる請求の範囲1に記載の方法。  
5

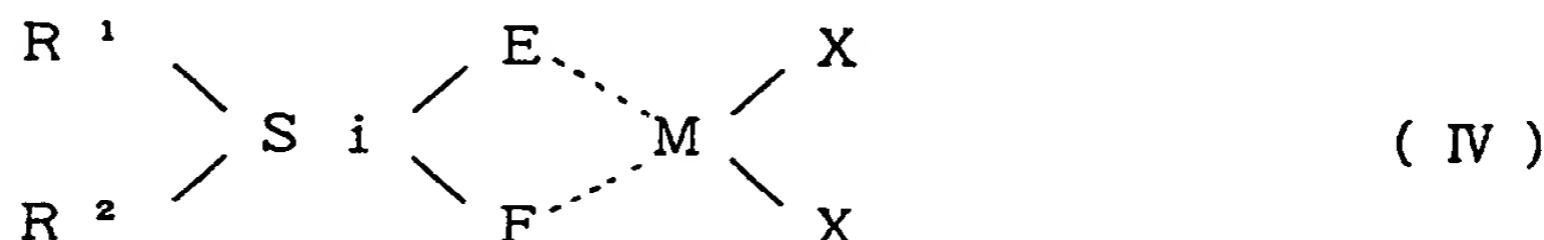
4. 安定アニオンとなる化合物を2回以上に分割して用いる請求の範囲1に記載の方法。

5. ハロゲン化メタロセン化合物を有機アルミニウム化合物で処理した反応物を担体上に担持した固体触媒成分として用いる請求の範囲1に記載の方法。  
10

6. 安定アニオンとなる化合物として表面積が30ないし300m<sup>2</sup>/gのハロゲン化マグネシウム化合物を用いる請求の範囲1に記載の方法。

7. 安定アニオンとなる化合物と接触させる前に、  
15 ハロゲン化メタロセン化合物を有機アルミニウム化合物で処理した反応物をオレフィンで処理する請求の範囲1に記載の方法。

8. ハロゲン化メタロセン化合物が下記式(IV)で表される化合物である請求の範囲1に記載の方法。  
20



(式中、EおよびFは炭素原子数1~10の炭化水素残基、シリル基あるいはハロゲン原子を置換基として

- 86 -

有する 2 置換または 3 置換シクロペンタジエニル基を示し、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は 2 つのシクロペンタジエニル基を連結する珪素に結合した互いに同じかあるいは異なる水素原子または炭素原子数 1 ないし 10 の炭化水素残基を、X はハロゲン原子を、M はチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子を表す。)

9. 安定アニオンとなる化合物として表面積が 1.5 ないし 300 m<sup>2</sup> / g の、水を含有しない酸化アルミニウムを用いる請求の範囲 1 に記載の方法。

10. 安定アニオンとなる化合物として表面積が 1 ないし 25 m<sup>2</sup> / g のハロゲン化マグネシウム化合物を用いる請求の範囲 1 に記載の方法。

11. ハロゲン化メタロセン化合物を処理する有機金属化合物として下記式 (VI) で表される有機マグネシウム化合物または下記式 (VII) で表される有機アルミニウム化合物を用いて、安定アニオンとなる化合物として、下記式 (VI) で表される有機マグネシウム化合物と下記式 (VII) で表される有機アルミニウム化合物との反応物を用いる請求の範囲 1 に記載の方法。

20.  $MgR^3R^4$  (VI)

(式中 R<sup>3</sup> は炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素残基を、R<sup>4</sup> は炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素残基またはハロゲン原子を表す)

$R^5R^6AlX$  (VII)

(式中  $R^5$  ,  $R^6$  は互いに同じかあるいは異なる炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素残基、アルコキシ基、ハロゲン原子、酸素原子または水素原子を表し、X はハロゲン原子を表す)

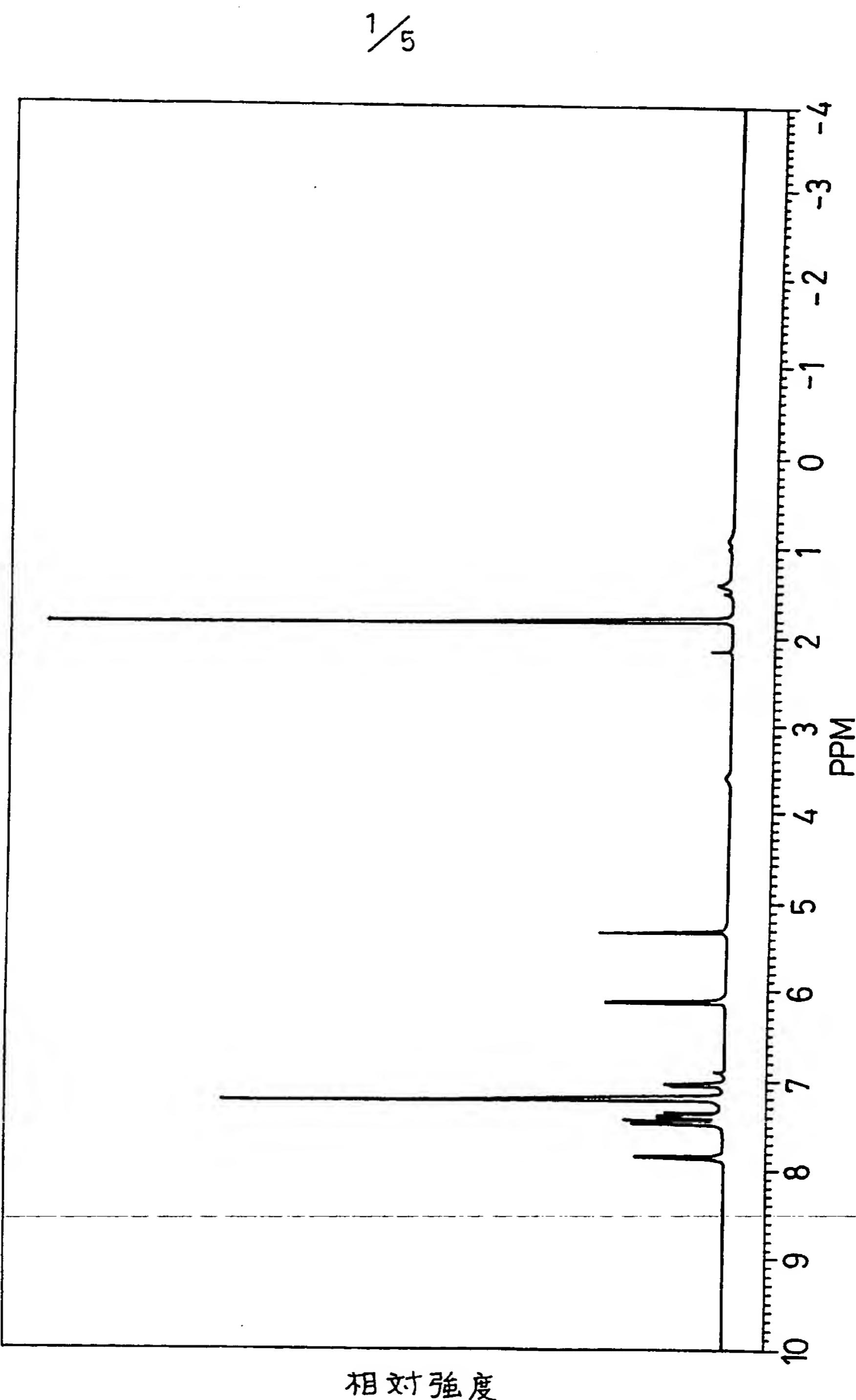
5 1 2. ハロゲン化メタロセン化合物が式 (II) で表され、かつ  $A'$  と  $B'$  とが互いに異なっている非対称な配位子であって、かつ重合を内部オレフィンの存在下に行う請求の範囲 2 に記載の方法。

1 3. ハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理した反応物と、安定アニオンとなる化合物とを、有機金属化合物で処理した担体上に担持していることを特徴とする固体のオレフィンの重合触媒。

1 4. 請求の範囲 1 3 に記載の重合触媒を用い、有機金属化合物の存在下あるいは不存在下に重合させることを特徴とする  $\alpha$ -オレフィンの重合方法。

1 5. ハロゲン化メタロセン化合物を炭化水素化合物溶媒中に有機アルミニウム化合物と混合した溶液として保存するハロゲン化メタロセン化合物溶液の保存方法。

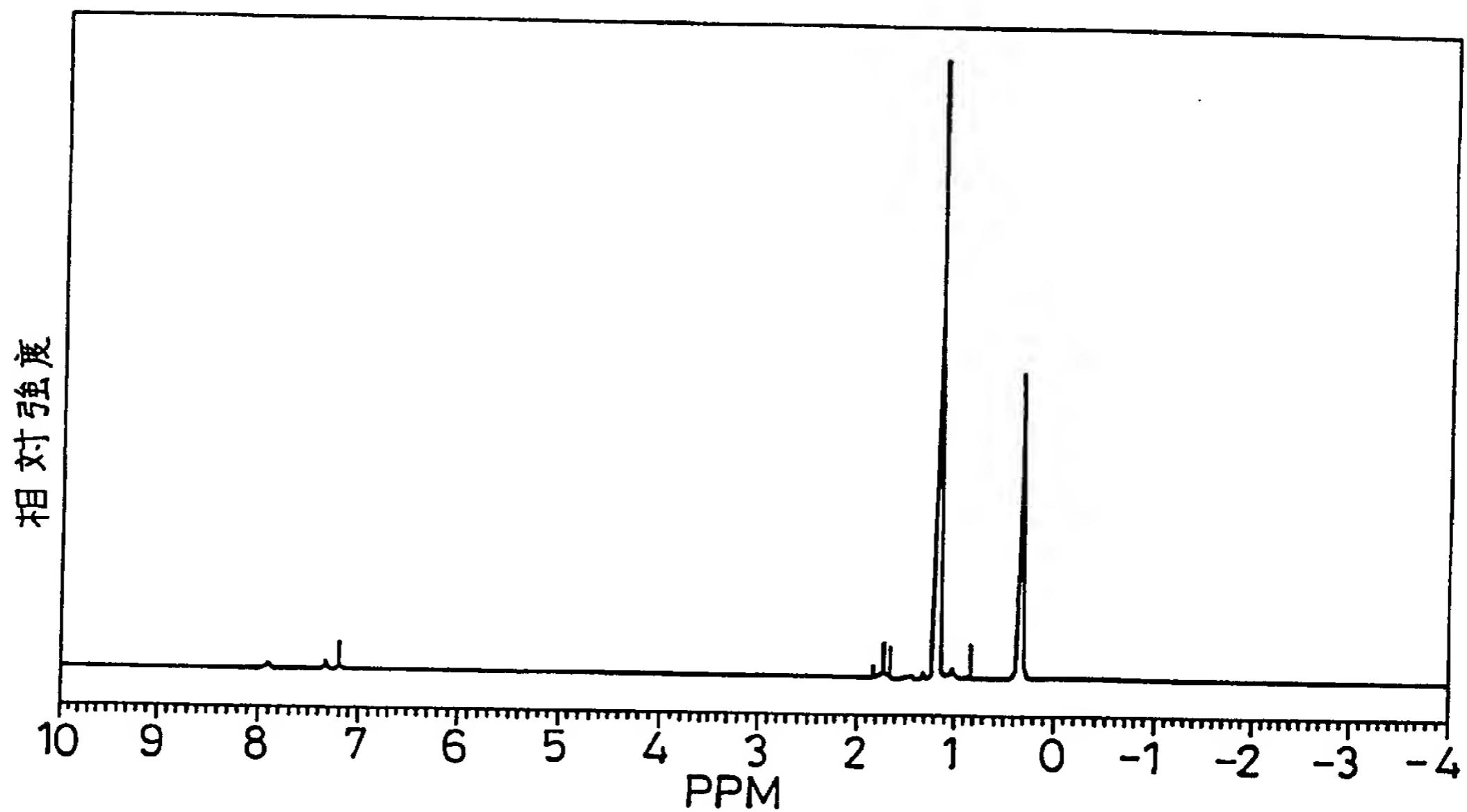
第1図



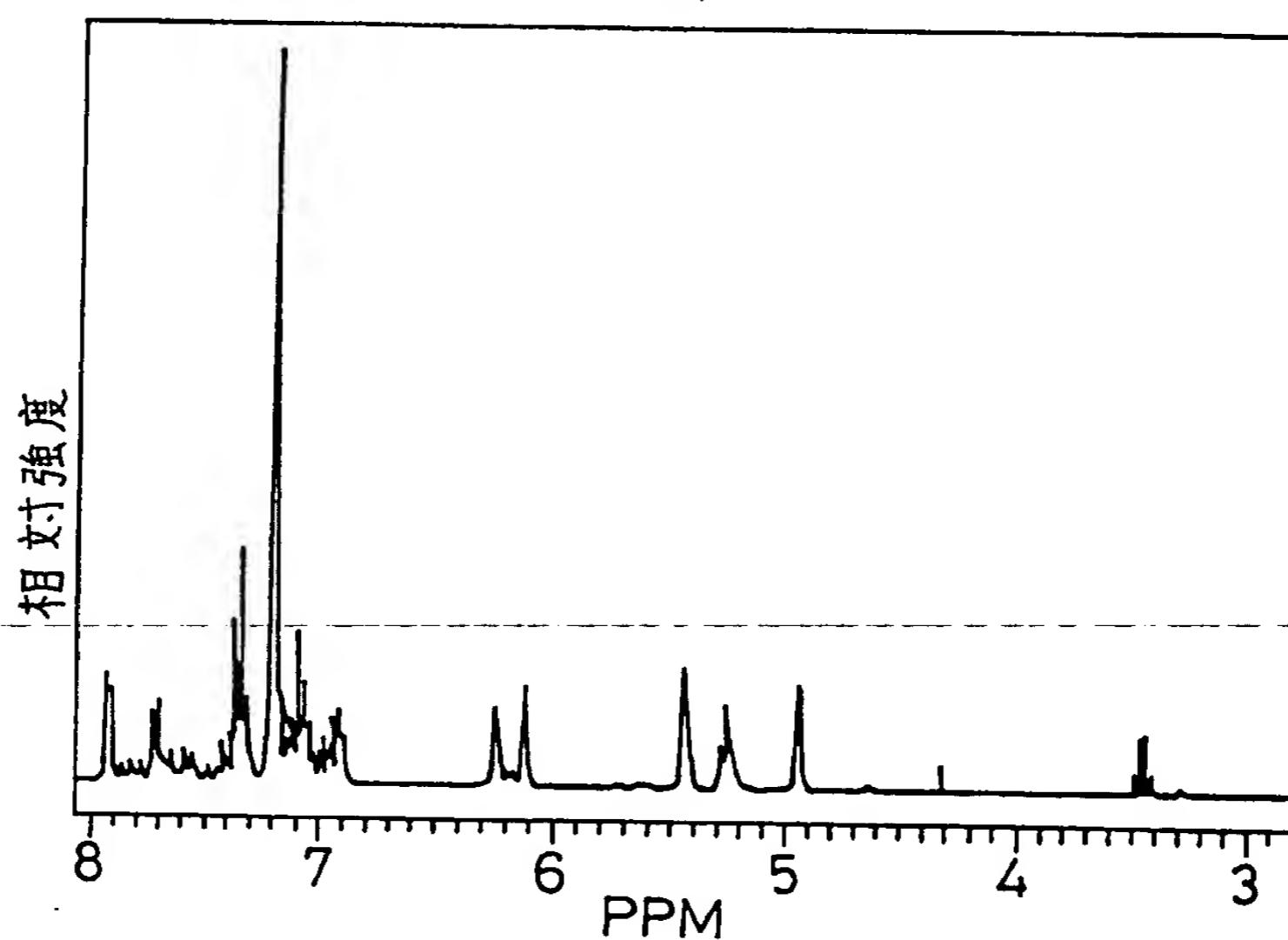
2/5

## 第 2 図

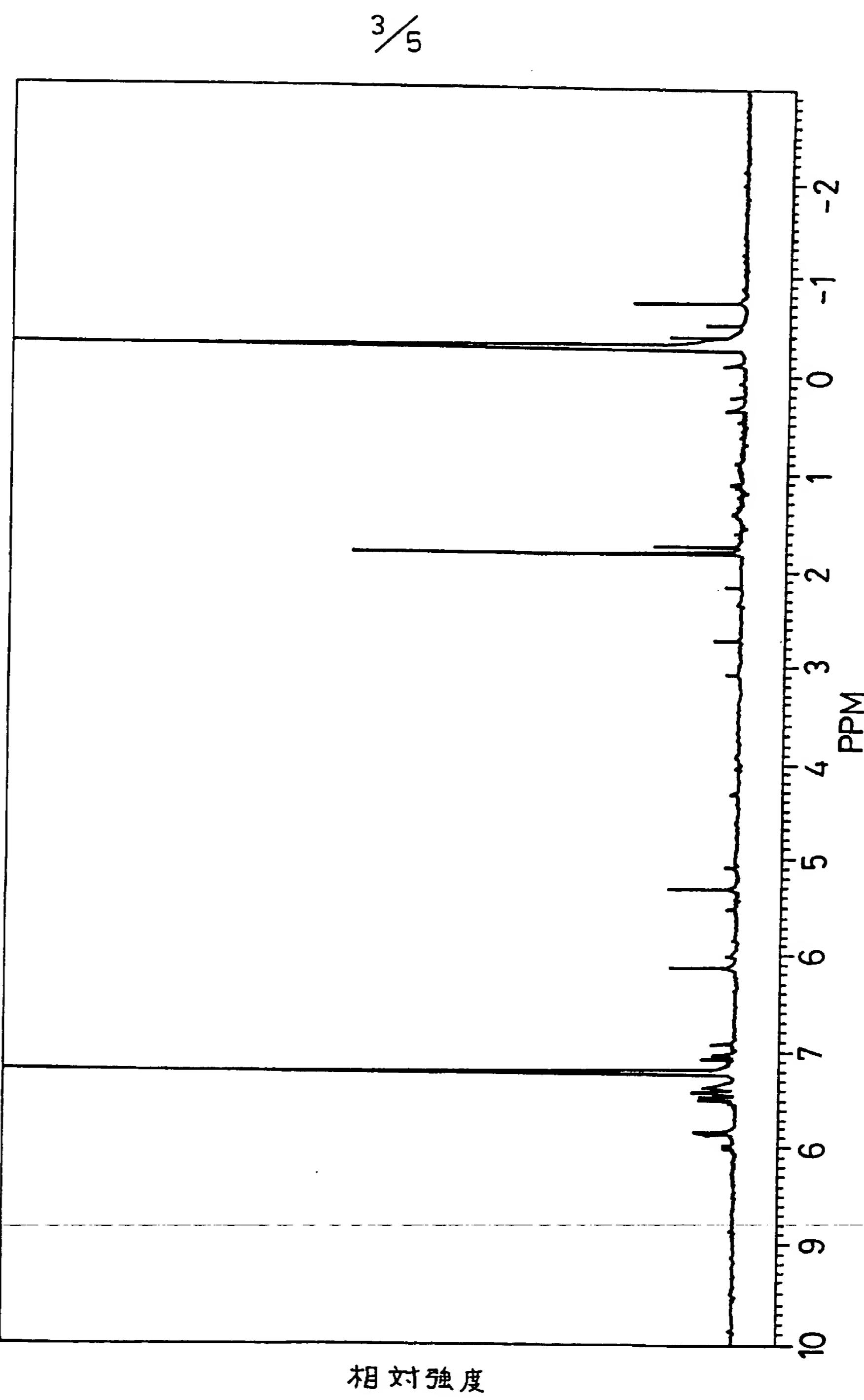
(a)



(b)

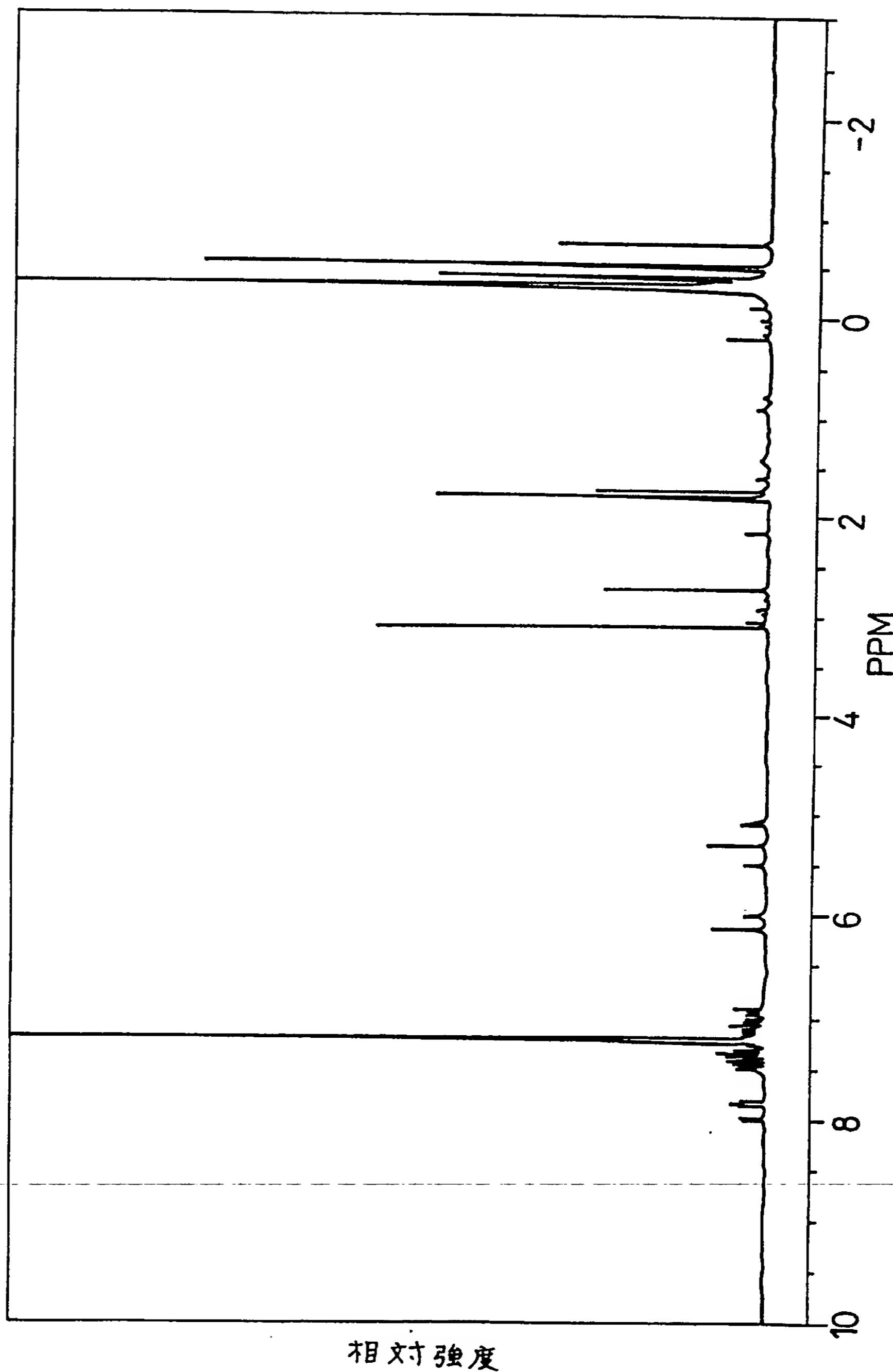


第 3 図



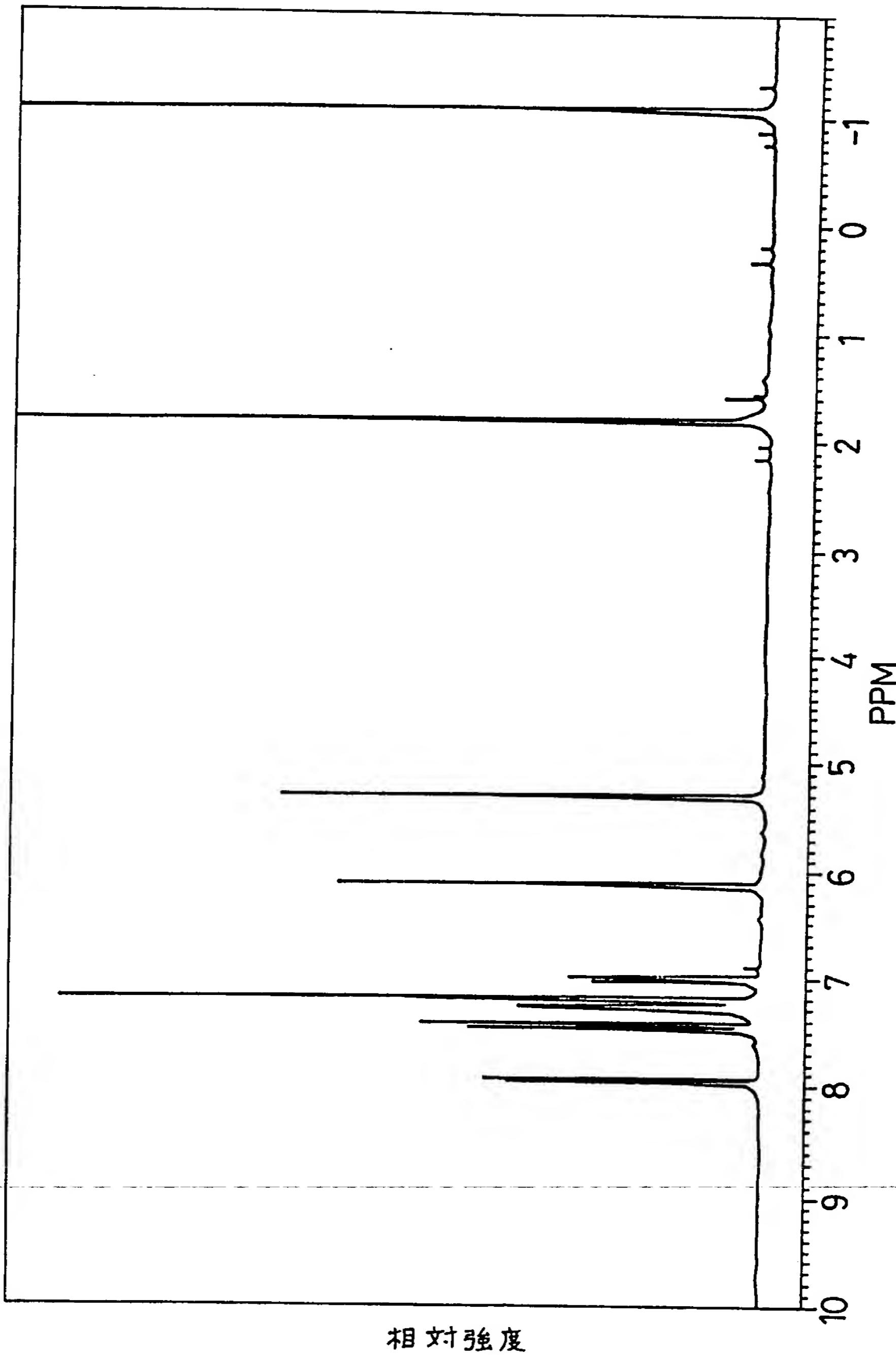
4/5

第4図



5/5

第 5 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP91/00983

## I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl<sup>5</sup> C08F10/00, 4/646, 4/647

## II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>

Classification System	Classification Symbols
IPC	C08F10/00-10/04, 4/64-4/649, 210/00-210/18

Documentation Searched other than Minimum Documentation  
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>

## III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup>

Category <sup>10</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
A	JP, A, 61-130314 (Hoechst AG), June 18, 1986 (18. 06. 86), Claim & DE, A, 3443087 & EP, A, 185918 & AU, A, 8550436 & ZA, A, 8508990 & ES, A, 8605542 & US, A, 4769510 & CA, A, 1264399	1-7, 11-14
A	JP, A, 1-301704 (Chisso Corp., Rikagaku Kenkyusho), December 5, 1989 (05. 12. 89), Claim & EP, A, 316155 & AU, A, 8824765 & JP, A, 1-319489 & CN, A, 1034729 & US, A, 4931417	1-14
A	JP, A, 1-502036 (Exxon Chemical Patents Inc.), July 13, 1989 (13. 07. 89), Claim & EP, A, 277004 & WO, A1, 88/5793 & AU, A, 12452 & NO, A, 8804210 & DK, A, 8805488 & PT, A, 86672 & FI, A, 8804487 & HU, A, T51305	1-14

<sup>9</sup> Special categories of cited documents: <sup>14</sup>

- <sup>"A"</sup> document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- <sup>"E"</sup> earlier document but published on or after the International filing date
- <sup>"L"</sup> document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- <sup>"O"</sup> document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- <sup>"P"</sup> document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

<sup>"T"</sup> later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

<sup>"X"</sup> document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

<sup>"Y"</sup> document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

<sup>"S"</sup> document member of the same patent family

## IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

October 14, 1991 (14. 10. 91)

Date of Mailing of this International Search Report

November 5, 1991 (05. 11. 91)

International Searching Authority

Japanese Patent Office

Signature of Authorized Officer

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

A	JP, A, 1-501950 (Exx n Chemical Pat nts Inc.), July 6, 1989 (06. 07. 89), Claim & EP, A, 277003 & WO, A1, 88/5792 & AU, A, 8812945 & NO, A, 8804295 & DK, 8805489 & PT, A, 86671 & FI, A, 8804486 & HU, A, T52791	1-14
---	---	------

V.  OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE <sup>1</sup>

This International search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1.  Claim numbers ..... , because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2.  Claim numbers ..... , because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3.  Claim numbers ..... , because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI.  OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING <sup>2</sup>

This International Searching Authority found multiple inventions in this International application as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International search report covers all searchable claims of the International application.

2.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International search report covers only those claims of the International application for which fees were paid, specifically claims:

3.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:

4.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

## Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

## 国際調査報告

国際出願番号PCT/JP 91/00983

## I. 発明の属する分野の分類

国際特許分類 (IPC)

Int. Cl.

C08F10/00, 4/646, 4/647

## II. 国際調査を行った分野

調査を行った最小限資料

分類体系

分類記号

IPC

C08F10/00-10/04, 4/64-4/649,  
210/00-210/18

最小限資料以外の資料で調査を行ったもの

## III. 関連する技術に関する文献

引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP, A, 61-130314 (ヘキスト・アクチエン・ゲゼルシャフト), 18. 6月. 1986 (18. 06. 86), 特許請求の範囲, & DE, A, 3443087&EP, A, 185918 & AU, A, 8550436&ZA, A, 8508990 & ES, A, 8605542&US, A, 4769510 & CA, A, 1264399	1-7, 11-14
A	JP, A, 1-301704 (チッソ株式会社, 理化学研究所), 5. 12月. 1989 (05. 12. 89), 特許請求の範囲, & EP, A, 316155&AU, A, 8824765 & JP, A, 1-319489&CN, A, 1034729 & US, A, 4931417	1-14
A	JP, A, 1-502036	1-14

## 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「I」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日  
 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献  
 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に吾及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の  
 日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出  
 願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解  
 のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新  
 規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の  
 文献との、当業者にとって自明である組合せによって進  
 歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリーの文献

## IV. 認証

国際調査を完了した日

14. 10. 91

国際調査報告の発送日

05.11.91

国際調査機関

日本国特許庁 (ISA/JP)

権限のある職員

4 J 9 0 5 3

特許庁審査官

高梨操

④

## 第2ページから続く情報

## ( 題欄の続き )

( エクソン・ケミカル・パテンツ・インク ),  
 13. 7月. 1989 ( 13. 07. 89 ), 特許請求の範囲,  
 & EP, A, 277004 & WO, A1, 88/5793  
 & AU, A, 12452 & NO, A, 8804210  
 & DK, A, 8805488 & PT, A, 86672  
 & FI, A, 8804487 & HU, A, T51305

A JP, A, 1-501950 1-14  
 ( エクソン・ケミカル・パテンツ・インク ),  
 6. 7月. 1989 ( 06. 07. 89 ), 特許請求の範囲,

## V. 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

## VI. 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようによこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1.  追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかつたので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。  
 請求の範囲 \_\_\_\_\_
3.  追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかつたので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。  
 請求の範囲 \_\_\_\_\_
4.  追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかつた。

追加手数料異議の申立てに関する注意

追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。

追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかつた。

III. 関連する技術に関する文献(第2ページからの続き)

引用文献番号	引用文献名及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号

&EP, A, 277003&WO, A1, 88/5792  
&AU, A, 8812945&NO, A, 8804295  
&DK, 8805489&PT, A, 86671  
&FI, A, 8804486&HU, A, T52791